

Universidad de El Salvador
Facultad de Ciencias Naturales y Matemática
Escuela de Física



Tema

”Determinación de Contaminación por Metales Pesados Nefrotóxicos, Mediante Fluorescencia de Rayos X, en Suelos de Áreas Rurales del Municipio de San Luis Talpa, El Salvador”

Presentado Por: Br. Oscar Antonio Melara García

Asesor: Dr. Rafael Antonio Gómez Escoto

Para optar al Grado de: Licenciado en Física

Ciudad Universitaria, 2 de Diciembre de 2016

Aprobación de Asesor

Dr. Rafael Antonio Gómez Escoto

Autoridades Universitarias

Rector

M.Sc. Roger Armando Arias

Secretaria General

Dra. Leticia Zavaleta de Amaya

Fiscal General

Licda. Beatriz Mélendez

Decano de la Facultad de Ciencias Naturales y Matemática

Lic. Mauricio Hernán Lovo Córdoba

Director en funciones de la Escuela de Física

Lic. Carlos Antonio Quintanilla Aparicio

Agradecimientos

A Dios.

Por ser quien provee salud, fuerza e inspiración en mi camino.

A mi Padre.

Porque con su ejemplo, carácter y comprensión me motiva y me sostiene para el cumplimiento de mis objetivos.

Al Doctor Rafael Escoto.

Que con la mejor disposición me guió a lo largo de esta investigación, representando un apoyo invaluable.

Al jurado.

Al Licenciado Melvyn Hernández de la Escuela de Física y al Ingeniero Ramón Portillo del CIAN, por dedicar parte de su tiempo para realizar observaciones a mi trabajo de graduación.

A mis compañeros y amigos.

Por palabras de motivación y horas y horas de discusión fértil, que acompaña el éxito conseguido.

A los profesores de la Escuela de Física.

Por la formación recibida, porque cada uno de los cursos aprobados se convierten, directa o indirectamente en elementos que nos preparan para afrontar y resolver retos complejos.

Índice general

Lista de figuras	III
Lista de tablas	v
1. Fundamentación Teórica	1
1.1. Física de Rayos X	1
1.1.1. Interacción de los Rayos X con la materia	3
1.1.2. Emisión de Radiación Característica	4
1.2. Análisis por Fluorescencia de Rayos X	7
1.3. Métodos de Análisis Cuantitativos	13
1.3.1. Cuantificación mediante Parámetros Fundamentales	14
1.4. Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total	17
1.4.1. Desarrollo de la Técnica	17
1.4.2. Parámetros Característicos	18
1.4.3. Ángulo Crítico	18
1.4.4. Reflectividad	20
1.4.5. Profundidad de Penetración	21
1.5. Límites de Detección	22
1.6. Cuantificación de un Espéctro Mediante la Adición de un Estándar Interno	24
1.7. Contaminación por Metales Pesados	25
1.7.1. Movilidad de los Metales Pesados	34
1.8. Muestreo de Suelos	34
1.8.1. Tipos de Muestreo	35
1.8.2. Obtención de Muestra de Suelo	37
1.8.3. Método para recolección de las muestras	38
1.9. Mecanismos de Interpolación Espacial	39
1.9.1. Interpolación a partir de puntos	39

2. Metodología	42
2.1. Recolección de las Muestras	42
2.2. Equipo utilizado para el Análisis	43
2.3. Tratamiento de las Muestras	44
2.4. Montaje Experimental	47
2.5. Análisis Cualitativo y Cuantitativo	48
3. Discusión y Análisis de Resultados	50
3.1. Límites de Detección	50
3.2. Concentraciones de Cromo, Cobre, y Zinc	51
3.2.1. Interpolación Espacial de los Elementos Determinados	55
4. Conclusiones y Recomendaciones	59
4.1. Conclusiones	59
4.2. Recomendaciones	60
Referencias	68

Índice de figuras

1.1.	Esquema de interacción de un haz de Rayos X con una muestra (Tomada de: José A. Abraham, Tesis Doctoral, 2009)	3
1.2.	Diagrama de emisión de radiación característica de un átomo (Tomada de: Skoog, Principios de Análisis Instrumental, 2001)	4
1.3.	Niveles de energía atómicos y transiciones electrónicas permitidas designadas con la terminología usual en espectroscopía de rayos-X (Tomada de: Skoog, Principios de Análisis Instrumental, 2001)	7
1.4.	Geometría para la derivación de la intensidad de fluorescencia primaria de rayos X (Tomada de: R. Ortíz, Tesis de Licenciatura, 2013)	8
1.5.	División general de los métodos aplicados a la cuantificación en los análisis de FRX (Tomado de Markowics, Spectroquímica, 2011).	13
1.6.	Reflectividad en función del ángulo de incidencia para Si y GaAs con Rayos X de 17.5keV (Tomado de: Van Grieken, Handbook of X-Ray Spectrometry, 2001)	20
1.7.	Profundidad de penetración en función del ángulo de incidencia calculada para GaAs con una energía incidente de 8 keV (a) y 17.5 keV (b) (Tomado de: Van Grieken, Handbook of X-Ray Spectrometry, 2001)	21
1.8.	Montaje experimental para TXRF (Tomado de: Bruker, Manual of Total Reflection Spectrometry, 2015)	23
1.9.	Esquema de distribución sistemática de puntos de muestro utilizando una malla cuadrada. Las áreas demarcadas son aquellas consideradas sospechosas de ser contaminadas (Tomada de: IAEA, Reporte, 2004)	37

1.10. El diagrama de Voronoi (líneas solidas) y la triangulación de Delaunay (líneas punteadas) (Tomada de: IAEA, Reporte, 2004).	39
1.11. Método geométrico para computar el valor de x . El área de color en el área de solapamiento corresponde a x_1 . (Tomada de: IAEA, Reporte, 2004).	41
2.1. Ubicación espacial de las muestras recolectadas	43
2.2. Diagrama de tratamiento de las muestras de suelo hasta la obtención del espéctro analizado	45
2.3. Muestra de suelo, antes de ser sometida a baño ultrasónico (homogeneización)	46
2.4. Cassete de medición, con capacidad de 25 muestras	46
2.5. Montaje experimental para Fluorescencia por Reflexión Total para obtención de los espectros. Tomado de: Bruker, Manual of Total Reflection Spectrometry, 2015	47
2.6. Se realizó la incorporación de los máximos de los elementos identificables.	48
2.7. Se realizó el ajuste, definiendo la forma adecuada del fondo y el número de iteraciones	49
3.1. Comparación de comportamiento de concentraciones para muestras de suelo utilizado para cultivo	54
3.2. Comparación de comportamiento de concentraciones para muestras de suelo de uso residencial	54
3.3. Mapa de Interpolación Espacial para Cr	56
3.4. Mapa de Interpolación Espacial para Cu	57
3.5. Mapa de Interpolación Espacial para Zn	58

Índice de tablas

1.	Valores de concentración promedio encontrados en San Luis Talpa, El Salvador	VIII
1.1.	Números Cuánticos (Tabla obtenida de V.Thomsen ,Espectroscopy, 2007)	5
1.2.	Valores de concentraciones máximas para suelos (en g/kg). . .	33
3.1.	Límites de detección encontrados para la calibración con el portamuestras de acrílico	51
3.2.	Valores máximos de concentraciones en suelos de zonas residenciales y agrícolas recomendados por la CCME (Concilio Canadiense de salud ambiental)	51
3.3.	Concentraciones determinadas en suelos utilizados para cultivo	52
3.4.	Concentraciones determinadas en suelos de uso residencial . .	52

Resumen

La Enfermedad Renal Crónica (ERC) constituye un serio problema de salud pública debido a su comportamiento epidémico. En los países centroamericanos se reporta desde hace más de una década la existencia de una ERC de causa desconocida de elevada prevalencia, presente fundamentalmente en áreas rurales, y que afecta a hombres agricultores. Ello le imprime al problema ERC en la región características específicas que demandan su jerarquización y un abordaje integral.

Uno de los factores que debe ser tomado en cuenta para el abordaje del estudio a la problemática es la presencia de contaminantes nefrotóxicos, tal es el caso de los Metales Pesados.

Más de 45 elementos naturales son considerados como metales pesados, sin embargo solo 7 principalmente son considerados como nefrotóxicos, éstos son: Cromo (Cr), Zinc (Zn), Cobre (Cu) Cadmio (Cd), Plomo (Pb), Arsenico (As) y Mercurio (Hg).

Considerando lo anterior, se plantea la necesidad de conocer los niveles de concentración de los Metales Pesados Nefrotóxicos en los suelos de vocación agrícola y domiciliar de las las comunidades donde han sido identificadas alzas en la prevalencia de la ERC de causa desconocida para determinar si existe un grado de contaminación debido a dichos elementos.

En el desarrollo de esta investigación se presenta el análisis de muestras en búsqueda de la identificación y cuantificación de concentraciones de Metales Pesados Nefrotóxicos, mediante la técnica de Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total.

Se presenta los resultados de las 57 muestras, extraídas en zonas rurales, tanto de vocación domiciliar como agrícola, en este ultimo caso procedentes de cultivos de Caña de Azúcar, Maíz, Sorgo y Tomate, en el municipio de San Luis Talpa.

Para la recolección de las muestras, como parte del protocolo y para el tratamiento geoestadístico de los resultados obtenidos, cada uno de los puntos de recolección fue georeferenciado.

Las muestras fueron almacenadas en bolsas herméticas para su traslado al laboratorio, cada una de las muestras fueron secadas, tamizadas y posteriormente adicionadas, junto con un surfactante no-iónico y un estándar interno a un vial para luego ser depositadas en un portamuestras de acrílico en forma de disco, una vez fijados los analitos a los reflectores se realizó la medición de los espectros fluorescentes, excitando la muestra, en configuración de Reflexión Total con una radiación monocromática y colimada proveniente de un tubo de Molibdeno funcionando a 1 mA y 50 kV, cada uno de los espectros fue exportado y procesado utilizando QXAS para su posterior cuantificación. Fueron detectados los Metales Pesados Nefrotóxicos: Cromo, Cobre y Zinc.

El proceso de cuantificación de los espectros permitió encontrar valores de concentración promedio:

Tabla 1: Valores de concentración promedio encontrados en San Luis Talpa, El Salvador

Elemento	Concentración promedio determinada [g/kg]
Cromo	17.98 \pm 2.52
Cobre	84.99 \pm 11.19
Zinc	96.98 \pm 18.11

Posterior a la obtención de los valores de concentración de los elementos en los puntos de recolección se procedió al uso de herramientas de información geográficas para la elaboración de mapas de interpolación espacial con el objetivo de determinar zonas de mayor o menor concentración.

Introducción

En el transcurso de los últimos años se ha detectado un incremento en el número de personas que padecen de enfermedades renales crónicas (ERC), afincándose a nivel centroamericano como uno de los principales padecimientos, en El Salvador constituye la primera causa de muerte hospitalaria, la quinta causa de muerte a nivel nacional en personas mayores de 18 años y la segunda causa de muerte en el sexo masculino (Edwards y Prozialeck, 2009).

En 2009, se llevó a cabo un estudio transversal y analítico de la Enfermedad Renal Crónica y los Factores de Riesgo asociados en individuos con edades iguales o mayores a los 18 años “NEFROLEMPA” en el cual se determinó una elevada prevalencia de; Enfermedad Renal Crónica, Insuficiencia Renal Crónica y Factores de Riesgo relacionados con dichos padecimientos, la más frecuente fue la ERC de causa desconocida, no asociada con diabetes ni hipertensión (Orantes, 2011).

En la actualidad se reconoce que contaminantes ambientales como el Cobre, Zinc, Cadmio, Plomo, el Arsénico y otros Metales Pesados juegan un papel importante en la génesis de padecimientos renales cuando éstos se encuentran presentes en concentraciones anormales (ToxFAQs™, 2007, 2008; Sabath y Robles-Osorio, 2012).

Estudios epidemiológicos han demostrado la fuerte asociación entre exposición a estos metales y la presencia de daño renal crónico (Orantes, 2011). Uno de los factores de riesgo desencadenante de la ERC, es el contacto con algunos metales pesados que presentan efectos nefrotóxicos en el organismo, por lo cual es importante estudiar su presencia en el medio ambiente y las posibles vías de incorporación al organismo humano a través del contacto con los mismos.

Los metales pesados pueden incorporarse a los suelos mediante intemperización y por fuentes antrópicas, la zona costera de El Salvador es reconocida históricamente por su producción agrícola, principalmente de algodón, siendo los agrotóxicos una posible fuente de incorporación de metales pesados a los suelos.

En la zona costera de El Salvador ha sido históricamente destinada para algunos monocultivos, por ejemplo, el cultivo algodón y se presume que los suelos quedaron altamente contaminados con elementos tóxicos provenientes de los pesticidas y que pueden persistir por décadas contaminando amplias regiones. El problema con muchos de estos pesticidas es que algunos de ellos pueden contener metales pesados, en forma de aditivos o simplemente como contaminantes de los productos agroquímicos que presuntamente se comercializaban en el país. En estudios realizados por el Ministerio de Salud (MINSAL) se ha reportado que muchos paciente, diagnosticados con ERC, habitantes en la zona costera de El Salvador, estuvieron en contacto directo o indirecto durante años a pesticidas, tales como: el Paraquat, Glyphosate, 2,4-Diclorophenoxyacetic, entre otros (Orantes, 2011).

En la zona de San Luis Talpa no han sido realizados estudios relacionados con la contaminación del suelo o del agua, sin embargo se han presentado estudios transversales de tipo médico estadísticos. En estos estudios se han reportado diferentes factores que podrían influir en el desarrollo de la patología de ERC observada, entre estos se encuentran: los factores funcionales, ocupacionales y laborales, tales como la utilización y el tiempo de uso de plaguicidas, el calor, la exposición al sol, la reducida ingesta de agua, etc. (Orantes, 2011). La peligrosidad de los metales pesados radica, en que, arriba de ciertas concentraciones mínimas, no son química ni biológicamente degradables y pueden permanecer en el ambiente durante cientos de años.

Ademas, su concentración en los seres vivos es acumulativa, por lo que la ingesta de plantas o animales contaminados con metales pesados puede provocar una intoxicación. La contaminación por metales pesados en los suelos puede producir riesgos y peligros para los seres humanos y para el ecosistema, directa o indirectamente. Esta contaminación podría afectar a los seres humanos a través de la cadena alimenticia (suelo-planta-humano o suelo-planta-animal-humano) o mediante la ingesta de agua contaminada, etc. Es

por esa razón que los suelos requieren de una caracterización y remediación (en el caso que se determinase contaminación). Esta caracterización arrojaría una idea específica y objetiva de los metales pesados que contaminan estos suelos, y así se podría evitar los correspondientes efectos en la salud que conllevan las concentraciones riesgosas de estos contaminantes.

Este trabajo de investigación tiene como objetivo Determinar la Presencia y niveles de Concentración de Elementos Pesados que son potencialmente Nefrotóxicos por medio de Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total, en muestras de suelos recolectadas en comunidades y zonas de cultivo de comunidades del municipio de San Luis Talpa, La Paz, El Salvador, identificados por el Ministerio de Salud como comunidades de alta prevalencia de la ER También se pretende proporcionar información acerca de los niveles de concentración de algunos metales pesados en esta zona. Esta información pretende ser útil para una investigación más extensa a futuro, orientada a determinar la existencia de alguna relación de causa y efecto entre los Metales Pesados y la recientemente reconocida como ERC de las Comunidades Agrícolas (Oliver, Gracia-Trabanino, Dominguez, y Jansá, 2005).

Capítulo 1

Fundamentación Teórica

1.1. Física de Rayos X

Los rayos X fueron descubiertos en 1895 por Wilhelm Conrad Röntgen en la Universidad de Würzburg, Bavaria. Él observó que ciertos cristales de Bario, estando completamente sellados con papel negro, eran luminiscentes cuando cerca de ellos se producía una descarga generada por un tubo de rayos catódicos.

Gracias a este trabajo, Röntgen recibió en 1901 el primer premio Nobel de Física. Dadas sus similitudes con la luz, Röntgen realizó pruebas para verificar si satisfacían las propiedades ondulatorias: polarización, difracción, reflexión y refracción. Con facilidades experimentales limitadas, Röntgen y sus contemporáneos no encontraron evidencia de esto y por lo tanto, estos rayos fueron designados con la letra X (desconocidos).

La naturaleza de los Rayos X generó controversias. En 1906, Barkla encontró evidencias en experimentos de dispersión de que los Rayos X podían ser polarizados y por lo tanto, debían ser ondas. Por otra parte, estudios de Bragg indicaban que tenían comportamiento corpuscular. En 1912 Laue, Friedrich y Knipping mostraron que los Rayos X podían ser difractados por un cristal, señalando su naturaleza ondulatoria, encontrando luego Bragg la ley de reflexión. En 1908 Barkla y Sadler dedujeron, a través de experimentos de dispersión, que los Rayos X contenían componentes características del material analizado; dichas componentes fueron denominadas K y L.

De esta manera, gracias a importantes aportes teóricos y experimentales, los Rayos X fueron clasificados como radiación electromagnética de baja longitud de onda, es decir, alta energía. La energía de los fotones de rayos X (E) y su frecuencia (ν) están relacionadas mediante la conocida expresión:

$$E = h\nu \quad (1.1)$$

siendo h la constante de Planck.

Como la frecuencia es inversamente proporcional a la longitud de onda λ ($\nu = c/\lambda$, donde c es la velocidad de la luz), se puede relacionar la energía de un fotón con su longitud de onda (expresada en \AA) mediante la relación:

$$E(\text{KeV}) = \frac{12.4}{\lambda} \quad (1.2)$$

De esta forma, un fotón de longitud de onda de 100\AA tiene una energía de 0.124 KeV y un fotón de 0.05\AA tiene una energía de 24.8 KeV .

Entre sus propiedades pueden mencionarse:

- Su rango de longitud de onda se encuentra fuera del rango de la luz visible.
- Se propagan en línea recta a la velocidad de la luz.
- No son afectados por campos eléctricos o magnéticos.
- Pueden ser reflejados, difractados, reflejados y polarizados.
- Pueden afectar propiedades eléctricas de líquidos y sólidos.
- Pueden liberar electrones de capas profundas de los átomos.
- Pueden producir reacciones biológicas, como por ejemplo dañar o matar células vivas o producir mutaciones genéticas.
- Son emitidos con espectros característicos de elementos químicos, por lo cual pueden ser utilizados para la caracterización de materiales.

1.1.1. Interacción de los Rayos X con la materia

Cuando un haz de Rayos X pasa a través de una material, algunos de los fotones sufren algunas interacciones con los átomos que componen el material. Las interacciones que pueden ser detectadas son: Fluorescencia de Rayos X, Dispersión Incoherente, Dispersión Coherente, Fotoelectrones y la Transmisión de un haz atenuado de Rayos X (Skoog y cols., 2008).

La fracción de fotones que es transmitido a través de una placa infinitesimal de grosor dx sin interactuar con la materia es $I_0(E) + dI(E)$. Por otro lado, la fracción de fotones que sí interactúan con la placa es proporcional, tanto a los Rayos X incidentes (con una intensidad $I_0(E)$) como a la masa por unidad de área de la placa.

La figura 1.1 ilustra la atenuación de un haz de Rayos X de intensidad $I_0(E)$ que incide perpendicularmente sobre la superficie de una placa hecha de un material con densidad ρ y un espesor infinitesimal dx (Jung y Thornton, 1997).

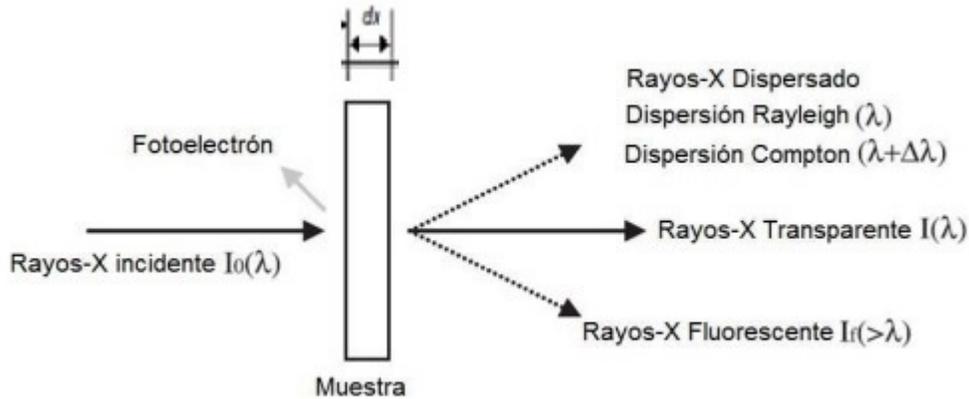


Figura 1.1: Esquema de interacción de un haz de Rayos X con una muestra (Tomada de: José A. Abraham, Tesis Doctoral, 2009)

Puesto que el coeficiente de absorción fotoeléctrico incluye la probabilidad de ionización de todas las capas en el átomo, puede ser básicamente resumido como una suma de probabilidad de ionización por cada capa, es decir:

$$\tau = \tau_K + (\tau_{LI} + \tau_{LII} + \tau_{LIII}) + (\tau_{MI} + \tau_{MII} + \tau_{MIII} + \tau_{MIV} + \tau_{MV} + \dots) \quad (1.3)$$

Donde cada término expresa el coeficiente de absorción fotoeléctrico para un subnivel particular del átomo. Si la energía del fotón incidente es menor que la requerida para ionizar una capa dada, entonces el término para esa capa será cero. Así, habrá discontinuidades abruptas en τ como función de la energía donde la energía del fotón sea menor que la energía de enlace ϕ de una capa particular.

Cuando el material está compuesto de una mezcla homogénea de elementos puros, el coeficiente másico de atenuación resultante puede ser calculado a partir de:

$$\mu = \sum_j W_j \mu_j \quad (1.4)$$

Donde μ_j es el coeficiente másico de atenuación del elemento j presente en el material en una fracción en peso W_j . Se hace una sumatoria sobre todos los elementos del material, de modo que (Jung y Thornton, 1997):

$$\sum_j W_j = 1 \quad (1.5)$$

1.1.2. Emisión de Radiación Característica

El espectro de líneas características consiste en una serie de líneas espectrales características del elemento emisor que se originan, como se ejemplifica en la Figura 1.2, cuando los electrones de capas internas son expulsados del átomo y electrones de capas superiores llenan la vacancia producida.



Figura 1.2: Diagrama de emisión de radiación característica de un átomo (Tomada de: Skoog, Principios de Análisis Instrumental, 2001)

En cada una de esas transiciones hay una transferencia de energía que aparece como un fotón de Rayos X característico.

Este proceso se puede producir mediante excitación por Rayos X o por fuentes de radiación Natural.

Para comprender el origen del concepto de líneas características, es necesario conocer la estructura del átomo. Según el modelo de Bohr, el átomo consiste en un núcleo conteniendo a sus Z protones y a sus $M-Z$ neutrones, estando los Z electrones alrededor del mismo (Z y M son el número atómico y el número másico, respectivamente).

Tabla 1.1: Números Cuánticos (Tabla obtenida de V.Thomsen ,Espectroscopy, 2007)

Simbolo	Nombre	Significado	Valores Permitidos	Reglas
n	Principal	Indica la capa orbital	1, 2, ... , n	$\Delta \neq 0$
l	Azimutal	Determina el orbital	K, L, M, N, ...	$\Delta = \pm 1$
m	Magnético	Determina la orientación del orbital en el campo magnético	0, 1, ... , (n - 1)	$\Delta = \pm 1$
s	Spin	Determina la dirección del spin	$\pm \frac{1}{2}$	
j	Precesión interna	Vector suma de l y s	$1 \pm \frac{1}{2}$ salvo $j \neq 0 - \frac{1}{2}$	$\Delta j = \pm 1$ ó 0

Los electrones se encuentran en capas designadas K, L, M, N, etc. Siendo K la más cercana al núcleo. Los electrones en cada capa se clasifican de acuerdo al momento angular y dirección de spin, designándose a cada parámetro un número cuántico obedeciendo el Principio de Exclusión de Pauli: dos electrones en un átomo no pueden tener el mismo conjunto de números cuánticos;

los mismos están en la Tabla 1.1 (Jenkins, 1995). A cada una de las capas le corresponde lo que se denomina energía del borde de absorción (o energía de ligadura), la cual es la mínima energía (o máxima longitud de onda) que debe tener un fotón para expulsar un electrón de un nivel en un átomo (Potts, Ellis, y cols., 1999). Para cada elemento, la energía del borde de absorción de cada nivel es mayor cuanto más cerca del núcleo se encuentre.

Para cada nivel, la energía del borde de absorción aumenta al aumentar el número atómico. De esta manera, si un fotón de rayos X incide con una energía tal que puede arrancar un electrón de un dado nivel, se produce una vacancia que será llenada por un electrón de una capa superior.

En esa transición se libera energía que puede salir como un fotón de Rayos X con una energía característica, a dicho fotón llamaremos Rayo X característico.

Como la transición corresponde a la diferencia en energía entre los dos orbitales atómicos involucrados, el fotón emitido tiene una energía característica de esa diferencia y por lo tanto, del átomo.

En la Figura 1.3 se muestra un diagrama de los niveles atómicos K y L. Las flechas indican posibles transiciones electrónicas asociadas a las líneas de emisión K y L que responden a las reglas de selección establecidas en el Principio de Exclusión de Pauli. Considerando un haz de Rayos X monocromático de energía E que incide sobre un blanco de número atómico Z con energía de borde de absorción $K\alpha$ para el nivel K, se tiene que (Jenkins, 2000):

- Si $E < K\alpha$, los fotones no tienen suficiente energía para arrancar electrones de la capa K y por lo tanto, no aparecen líneas K. Al aumentar E , los fotones se vuelven más energéticos y disminuye el coeficiente de absorción.
- Si $E = K\alpha$, los fotones tienen exactamente la energía necesaria para expulsar electrones K y por consiguiente la absorción aumenta abruptamente. Los fotones absorbidos expulsan electrones K y por consiguiente aparecen líneas K; este proceso se llama absorción fotoeléctrica. Cuando E apenas supera a $K\alpha$, la expulsión de electrones y la emisión de líneas K son más eficientes.

- Si $E \gg K\alpha$, los fotones son tan energéticos que no pueden ser absorbidos o si lo son, penetran a una profundidad tal que la radiación fluorescente no puede emerger.

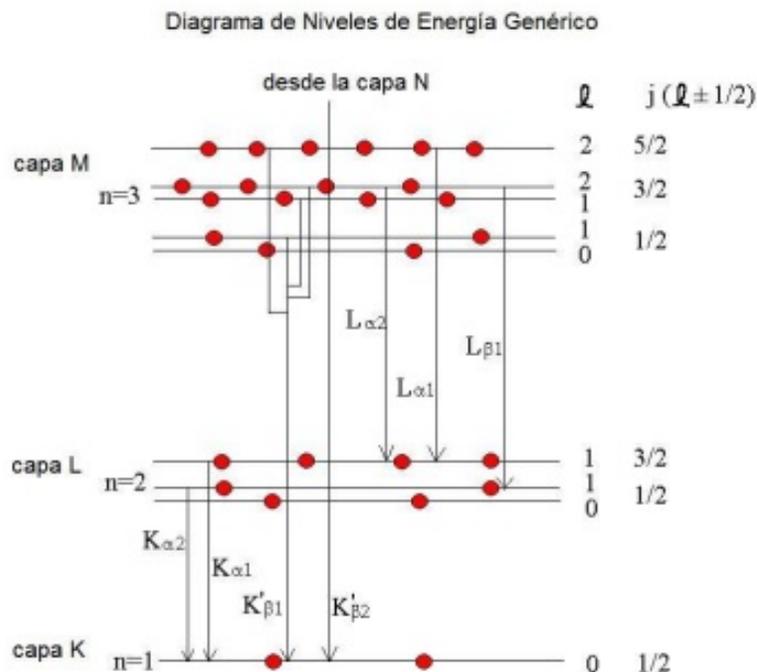


Figura 1.3: Niveles de energía atómicos y transiciones electrónicas permitidas designadas con la terminología usual en espectroscopía de rayos-X (Tomada de: Skoog, Principios de Análisis Instrumental, 2001)

1.2. Análisis por Fluorescencia de Rayos X

La intensidad de los Rayos X característicos provenientes de un espécimen provee la señal analítica para el análisis cualitativo y cuantitativo de los Metales Pesados de interés (dentro de la muestra), sin embargo, los fenómenos de dispersión coherente e incoherente del espectro generalmente originan contribuciones de fondo que reduce la señal de interés, dificultando el análisis de los rayos X característicos (Skoog y cols., 2008).

En la Figura 1.4, se ilustra la geometría que relaciona: la fuente de excitación, el espécimen y el detector, el número de fotones de rayos X por segundo emitidos por la fuente de excitación en los intervalos de energías E_0 a $E_0 + dE_0$, los ángulos sólidos diferenciales $d\Omega_1$ y $d\Omega_2$. Entonces se define como $I_0(E)dE_0d\Omega_1$ a la cantidad de fotones que interactúan con la superficie del espécimen con un ángulo de incidencia ϕ'

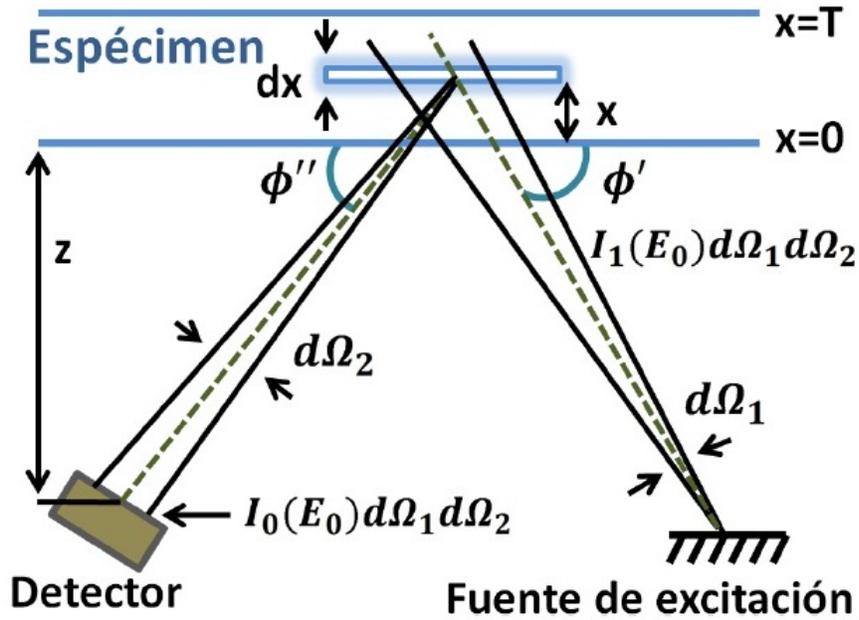


Figura 1.4: Geometría para la derivación de la intensidad de fluorescencia primaria de rayos X (Tomada de: R. Ortíz, Tesis de Licenciatura, 2013)

A partir de las variables que se muestran en la Figura 1.4, se deducen las diferentes intensidades haciendo uso de la ley de Beer-Lambert para cada uno de los intervalos de interacción con el espécimen.

Para que los Rayos X primarios alcancen el elemento de espesor diferencial dx , localizado a una distancia x al interior de la superficie del espécimen, debe pasar a través de un espesor efectivo $x \csc \phi'$.

Como resultado de la absorción a lo largo de esta longitud, la proporción de fotones que alcanzarán el elemento diferencial de volumen, se reduce a:

$$I_1 = I_0(E_0)dE_0d\Omega_1 e^{-\mu(E_0)\rho x \csc \phi'} \quad (1.6)$$

Donde $\mu(E_0)$ es el coeficiente total de atenuación en cm^2/grm del espécimen de densidad ρ , a la energía E_0 . En su paso a través del elemento diferencial de volumen, los Rayos X, viajan a través de un espesor $dx \csc \phi'$. Por tanto, el número de interacciones fotoeléctricas por unidad de tiempo en este elemento, viene dada por (Sherman, 1955):

$$I_2 = I_1 \tau(E_0) \rho dx \csc \phi' \quad (1.7)$$

Donde $\tau(E_0)$ es el coeficiente másico de absorción fotoeléctrica (en unidades cm^2/grm) para una energía E_0 para cualquier transición de nivel.

En un espécimen $\tau(E_0)$ es el promedio de los coeficientes másicos de absorción fotoeléctrica de cada uno de los elementos que componen el espécimen, es decir:

$$\tau(E_0) = \sum_m W_m \tau_m(E_0) \quad (1.8)$$

Donde W_m y $\tau_m(E_0)$ son la fracción del contenido y el coeficiente másico de absorción fotoeléctrica del m-ésimo elemento que compone el espécimen, respectivamente.

Debido a que únicamente la excitación del m-ésimo elemento es la que interesa, el número de interacciones fotoeléctricas se reduce a:

$$I_3 = \frac{W_i \tau(E_0)}{\tau(E_0)} I_2 = I_1 W_i \tau_i(E_0) \csc \phi' \quad (1.9)$$

El término $\tau_i(E_0)$ en la ecuación 1.9 toma en cuenta la ionización de todas las capas atómicas del i-ésimo elemento, donde la energía de enlace del electrón ϕ , es menor que la energía de excitación del fotón E_0 .

Típicamente, solo los Rayos X originados en las transiciones electrónicas hacia una de las capas del átomo, son monitoreados por los espectrómetros de fluorescencia. Si asumimos que únicamente los Rayos X de la serie K del elemento i están siendo medidos el número de ionizaciones en la capa K, se reduce a (Sherman, 1955):

$$I_4 = \frac{\tau_{K_i}(E_0)}{\tau(E_0)} I_3 = I_1 W_i \tau_{K_i} \csc \phi' \quad (1.10)$$

Donde $\tau_{K_i}(E_0)$ es el coeficiente másico de absorción fotoeléctrico, únicamente para la capa K del elemento i .

En la práctica, es difícil encontrar valores tabulados para $\tau_{K_i}(E_0)$.

Se define:

$$\tau_{Ki}(E_0) = \frac{r_K - 1}{r_K} \tau_1(E_0) \quad (1.11)$$

Donde r_K representa la proporción de salto del borde K y se define como:

$$r_K = \frac{\tau + (\theta_K)}{\tau - (\theta_K)} \quad (1.12)$$

Donde $\tau + (\theta_K)$ y $\tau - (\theta_K)$ son los coeficientes de absorción fotoeléctrica, en las zonas de altas y bajas energías dentro de la capa K.

Inmediatamente después de una ionización, la vacante en la capa K es llenada por electrones de transición desde otras capas cuyas energías de enlace son más bajas.

La proporción de emisión de Rayos X del i -ésimo elemento es:

$$I_5 = \omega_{Ki} I_4 \quad (1.13)$$

En general, únicamente una de las líneas de la serie K será medida. La energía de la línea monitoreada se denotará por E_i . Si la línea representa una fracción f de la proporción total de fotones de la serie K, entonces la proporción de fotones emitidos en la línea analizada será $I_6 = f I_5$. Esta proporción es emitida isotrópicamente en todas direcciones. Por ejemplo, dentro de un ángulo sólido de 4π (radianes), la proporción de fotones emitidos en el diferencial de ángulo sólido $d\Omega_2$, a un ángulo ϕ'' , está dado por:

$$I_7 = \frac{\omega_2}{4\pi} I_6 \quad (1.14)$$

Antes de emerger del espécimen, los Rayos X característicos puede sufrir diferentes absorciones en el trayecto $c \csc \phi''$, lo cual reduce la proporción de fotones emitidos a:

$$I_8 = I_7 e^{-\mu(E_i) \rho(x \csc \phi'')} \quad (1.15)$$

Donde $\mu(E_i)$ es el coeficiente másico total de atenuación. Sí la eficiencia del detector para registrar un fotón de energía E_i es $\eta(E_i)$ entonces la proporción de fotones detectados serán:

$$I dx dE_0 = \eta(E_i) I_8 \quad (1.16)$$

Esta es la contribución del elemento diferencial de volumen de x a $x + dx$, para la porción del espectro de excitación entre las energías E_0 y $E_0 + dE_0$. La ecuación 1.16, debe ser integrada sobre el rango de $x = 0$ a $x = T$ (véase Figura 1.4), para obtener la contribución total del espesor del espécimen, asumiendo que ϕ'' es aproximadamente constante (cuando Z es muy grande comparada con x).

La ecuación 1.14 también será integrada sobre el rango entero de energías en el espectro de excitación, capaces de ionizar la capa K. Este rango va desde Φ_K hasta E_{max} . Sustituyendo la expresión explícita para I_8 en la ecuación 1.3), y haciendo la doble interacción, se obtiene la proporción de fotones característicos detectados en los ángulos sólidos $d\Omega_1$ y $d\Omega_2$.

$$I_i(E_i)d\Omega_1\Omega_2 = \int_{E_0=\Phi_K}^{E_{max}} \int_{x=0}^T I dx dE_0 dx \quad (1.17)$$

$$= d\Omega_1 \frac{\Omega_2}{4\pi} \frac{\eta(E_i)}{\sin \phi'} \int_{E_0=\Phi_K}^{E_{max}} Q_{if}(E_0) \left(\frac{1 - e^{-\rho T(\mu(E_0) \csc \phi' + \mu(E_i) \csc \phi'')}}{\mu(E_0) \csc \phi' + \mu(E_i) \csc \phi''} \right) \quad (1.18)$$

Donde Q_{if} contiene todos los parámetros fundamentales asociados con los rayos X característicos del elemento fluorescente i .

$$Q_{if} = W_i \tau_{K_i}(E_0) \omega_{K_i f} = W_i \tau_i(E_0) \frac{r_K - 1}{r_K} \omega_{K_i f} \quad (1.19)$$

Nótese que la integral sobre el espectro de excitación, puede ser evaluada si la forma del espectro es conocido. Para que la ecuación 1.16, sea rigurosamente correcta, ésta debe ser integrada sobre los ángulos sólidos Ω_1 y Ω_2 finitos. Sin embargo, estos refinamientos añaden complicaciones que dificultan la claridad en la comprensión de los factores fundamentales que afectan la medición de la intensidad de fluorescencia. Por simplicidad, la ecuación 1.18, puede ser escrita como:

$$I_i(E_i) = \frac{\eta(E_i)}{4\pi \sin \phi'} \int_{E_0=\Phi_K}^{E_{max}} Q_{if}(E_0) (1 - e^{-\rho T(\mu(E_0) \csc \phi' + \mu(E_i) \csc \phi'')}) I_0(E_0) dE_0 \quad (1.20)$$

Donde estrictamente hablando, las unidades de $I_i(E_i)$ y $I_0(E_0)dE_0$ son fotones por segundo por radianes.

La ecuación (1.20) estrictamente puede ser aplicada en los casos especiales donde se tienen ángulos sólidos infinitesimales.

En la aplicación de la ecuación 1.20, el análisis cuantitativo por el método de los parámetros fundamentales, es necesario hacer una asunción simplificadora adicional. Es una práctica común asumir que los términos en la ecuación 1.20, son aproximadamente constantes sobre todo el rango definido por la geometría finita.

En conclusión, varios efectos importantes en FRX pueden ser deducidos de las ecuaciones 1.19 y 1.20.

En primer lugar, la intensidad fluorescente I_i es proporcional a:

1. La fracción en peso del elemento i en el espécimen.
2. El coeficiente másico de absorción fotoeléctrica.
3. El rendimiento de fluorescencia del elemento i.
4. La eficiencia del sistema de detección para la línea energética fluorescente.

En segundo lugar la intensidad de fluorescencia es modificada para los efectos de absorción primaria y secundaria en el espécimen mismo. La absorción primaria se define por el término $\mu(E_0) \csc \phi'$, y reduce la efectividad de los rayos X desde la fuente de excitación.

La absorción secundaria es definida por el término $\mu(E_i) \csc \phi''$ y reduce la intensidad de la línea de interés cuando abandona el espécimen. Nótese que $\mu(E_0)$ y $\mu(E_i)$ para el espécimen, son funciones de la composición del espécimen, a través de la relación (Sherman, 1955):

$$\mu(E) = \sum_j W_j \mu_j(E) \quad (1.21)$$

La suma sobre j, incluye todos los elementos en el espécimen, tal que $\sum_j W_j = 1$. Así, la intensidad medida para el elemento i, no es únicamente función de la concentración de i, sino que también lo es de la concentración del resto de elementos que conforman el espécimen.

Si la fuente de excitación es monocromática, la ecuación (1.20), se simplifica a:

$$I_i(E_i) = \frac{\eta(E_i)}{4\pi \sin \phi'} Q_{if}(E_0) \left(\frac{1 - e^{-\rho T(\mu(E_0) \csc \phi' + \mu(E_i) \csc \phi'')}}}{\mu(E_0) \csc \phi' + \mu(E_i) \csc \phi''} \right) I_0(E_0) E_0 \quad (1.22)$$

Si el espesor T del espécimen es infinito, entonces el término exponencial se aproxima a cero. Para este caso, la intensidad de la fluorescencia está dada por:

$$I_i(E_i) = \frac{\eta(E_i)}{4\pi \sin \phi'} \int_{E_0=\Phi_K}^{E_{max}} \frac{Q_{if}(E_0)I_0 dE_0}{\mu(E_0) \csc \phi' + \mu(E_i) \csc \phi''} \quad (1.23)$$

Y para una excitación monocromática:

$$I_i(E_i) = \frac{\eta(E_i)}{4\pi \sin \phi'} \frac{Q_{if}(E_0)I_0(E_0)}{\mu(E_0) \csc \phi' + \mu(E_i) \csc \phi''} \quad (1.24)$$

1.3. Métodos de Análisis Cuantitativos

Existen, como puede observarse en la Figura 1.5, diferentes métodos para la cuantificación de Metales Pesados en espectros de Fluorescencia de Rayos X, en general todos requieren de una aplicación adecuada de condiciones tanto en métodos empíricos como teóricos. En los análisis cuantitativos, las medidas de las intensidades de FRX de cada uno de los elementos que componen el espécimen son convertidas en concentraciones (Thomsen, 2007).

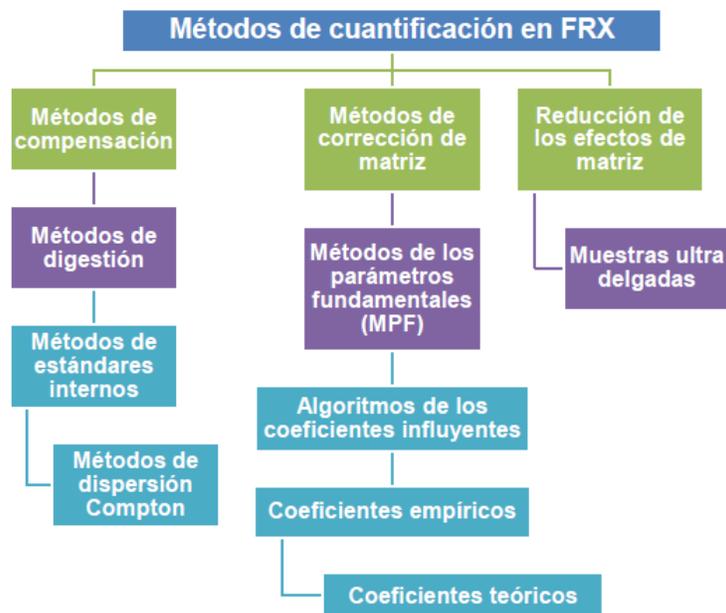


Figura 1.5: División general de los métodos aplicados a la cuantificación en los análisis de FRX (Tomado de Markowics, Spectroquímica, 2011).

Sin embargo, estos procedimientos de cuantificación son muy complicados debido a que las intensidades de los elementos que componen el espécimen se ven afectados por: los efectos de matriz, el tipo de muestra (sólidos, líquidos, etc.), el método de preparación de la muestra, forma y grosor de la muestra, geometría del montaje experimental, distribución espectral de la fuente de excitación primaria y la eficiencia del detector (Sitko y Zawisza, 2012).

Los métodos de cuantificación en Fluorescencia de Rayos X son divididos en tres grupos principalmente: los métodos de compensación, métodos de corrección y métodos de reducción de los efectos de matriz (véase la Figura 1.5) (Markowicz, 2011).

En los métodos de corrección de matriz, muchas de las variables involucradas en el proceso de excitación son calculadas teóricamente. Estos métodos son los únicos que combinan tanto cálculos teóricos como medidas experimentales. Debido al incremento de la potencia de las computadoras en los últimos años, los métodos teóricos, tanto los de parámetros fundamentales como los de los coeficientes influyentes, se han convertido en los más populares en el análisis de Metales Pesados por Fluorescencia de Rayos X.

Los métodos de reducción de los efectos de matriz, como su nombre lo dice, se enfocan en la reducción de los efectos de reforzamiento y absorción, esto se logra por medio de la preparación de muestras de grosor muy fino (películas delgadas), en dicha preparación los efectos de matriz se vuelven despreciables (Markowicz, 2011).

En el presente trabajo, como se mencionó anteriormente, el método de cuantificación utilizado ha sido el de reducción de efectos de matriz, sin embargo, se consideró pertinente la realización de un repaso teórico del método de corrección de matriz por parámetros fundamentales.

1.3.1. Cuantificación mediante Parámetros Fundamentales

En 1995 J. Sherman (Sherman, 1955), propuso una ecuación 1.25 para el cálculo de las intensidades de Rayos X emitidos por cada elemento en un espécimen de composición conocida (matriz oscura conocida) cuando es

irradiado con una fuente policromática. Esta ecuación es de vital importancia en el análisis de FRX por dos razones.

La primera es porque permite hacer cálculos a partir de las medidas de los espectros de FRX en los especímenes y la segunda es porque provee la base teórica de todos los métodos modernos de corrección de los efectos de matriz (Potts y cols., 1999).

$$I_i(E_i) = g_i C_i \int_0^{max} \frac{I_0(E) \mu_i(E)}{\mu'_s(E_i) + \mu''_s(E_i)} (1 + \sum_j C_j \delta_{ij}(E)) dE \quad (1.25)$$

La integral para todo E es remplazada por la suma de k valores finitos de intervalos de energías ΔE_k con la correspondientes intensidades $I_0(E_k)$.

$$\int_{E_{min}}^{E_{max}} I_0(E) dE \rightarrow \sum_{E_0=E_{min}}^{E_{max}} I_0(\lambda_k) \Delta \lambda_k$$

$$I_i(E_i) = g_i C_i \sum_{E_0=E_{min}}^{E_{max}} \frac{I_0(E) dE \mu_i(E)_k}{\mu'_s} (E_i) + \mu''_s(E_i) (1 + \sum_j C_j \delta_{ij}(E)) \quad (1.26)$$

Entonces la ecuación, para calcular las concentraciones por medio de Los parámetros fundamentales, es(Potts y cols., 1999):

$$C_i = \frac{I_i(E_{il})}{g_i \epsilon(E_{il}) \sum_n I(E_n) (Q_{il} A'_{il}(E_n) + H_{il}(E_n))} \quad (1.27)$$

Donde:

- C_i es la concentración del elemento en el espécimen.
- $I_i(E_{il})$ es la intensidad total medida del elemento i en el espécimen.
- $I(E_{il})$ es la intensidad primaria de energía E_n .
- $\epsilon(E_{il})$ es la eficiencia de la detección relativa para la radiación característica.
- $A'_{il}(E_n)$ es el factor de corrección de absorción de la señal.
- $H_{il}(E_n)$ es el factor de corrección de reforzamiento de la señal

El signo de sumatoria que aparece en la ecuación 1.27, es debido a la naturaleza policromática que tienen todas las fuentes de Rayos X primarias (naturales o artificiales).

Factor de corrección de absorción

Tanto los Rayos X primarios, como las líneas secundarias de fluorescencia sufren una atenuación debido a la absorción dentro de la muestra. La corrección de absorción puede ser escrita como (IAEA, 2004):

$$A'_{il}(E_n) = \frac{1 - \exp[-\chi(E_{il}, (E_n)\rho d)]}{\chi(E_{il}, E_n)} \quad (1.28)$$

Donde:

$$\chi(E_{il}, E_n) = \frac{\mu(E_n)}{\cos \phi'} + \frac{\mu(E_{il})}{\cos \phi''}$$

y

$$\mu(E) = \sum_i c_i \mu(E)_i$$

Factor de corrección de reforzamiento de la señal

Las medidas de las líneas de intensidades de radiación características del elemento i puede ser aumentada debido a los Rayos X secundarios (o terciarios) generados en otro elemento j dentro de la muestra, si los fotones característicos del elemento j (originada de la excitación con los fotones primarios con energía E_n) tienen la suficiente energía para penetrar y excitar los electrones más interno del elemento i . El resultado de este proceso necesita ser tomado en cuenta en el análisis (Molchanova, Smagunova, y Shcherbakov, 2011). Entonces, el factor de aumento de la señal puede ser calculado como:

$$H_{il}(E_n) = \frac{1}{\chi(E_{il}, E_n)} \sum_j C_j \sum_m Q_{il}(E_m) Q_{jm}(E_{jm}) Y_{il} \quad (1.29)$$

Donde el elemento j es el elemento de la línea característica m que podría excitar al elemento i que emitirá la línea l . El termino Y_{il} es muy complicado, especialmente para muestras muy gruesas, entonces, para muestras de espesor intermedio se tiene

$$Y_{il} = \frac{\mu(E_n)}{\cos \phi'} \ln \left[1 + \frac{\mu(E_n)}{\cos \phi' \mu(E_{jm})} \right] + \frac{\cos \phi''}{\mu(E_{il})} \ln \left[1 + \frac{\mu(E_n)}{\cos \phi'' \mu(E_{jm})} \right] \quad (1.30)$$

1.4. Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total

1.4.1. Desarrollo de la Técnica

La técnica de análisis por Fluorescencia de Rayos X convencional resulta adecuada para el análisis de muestras sólidas en diversos campos (como la geología, el control ambiental) ya que es una técnica no destructiva y la preparación de las muestras es sencilla sin tener que dedicarle demasiado tiempo. Sin embargo no es adecuada para el análisis de elementos traza y presenta notables errores sistemáticos debidos a efectos de matriz.

Considerables esfuerzos se han realizado para superar estas dificultades, alcanzándose un notable progreso cuando en 1971 Yoneda y Horiuchi utilizaron en análisis por Fluorescencia de Rayos X el fenómeno de Reflexión Total (descubierto por Compton en 1930), dirigiendo un haz de Rayos X sobre una superficie pulida de cuarzo con ángulos de incidencia menores al ángulo crítico. Cantidades del orden de los 10^{-9} gramos fueron detectadas por primera vez utilizando un detector dispersivo en energía (Yoneda y Horiuchi, 1971).

Posteriormente surgieron nuevos trabajos, destacándose autores como Aiginger y Wobrauschek en 1993, quienes presentaron las primeras aplicaciones y describieron los Principios Físicos y considerables aportes como los de Klockenkämper, Schwenke, Prange y Knoth al desarrollar un equipo de alta estabilidad .

El análisis por Reflexión Total de Rayos X (TXRF) difiere del análisis por Fluorescencia Convencional (XRF) en dos aspectos fundamentales (Klockenkämper, Knoth, Prange, y Schwenke, 1992):

- El haz incide sobre una superficie plana y pulida que cumple la función de porta muestras (substrato reflector).
- El haz primario incide sobre la muestra con un ángulo rasante menor al ángulo crítico para el cual se produce la Reflexión Total en el substrato reflector (el ángulo se mide desde la interface).

Diferencias notables se observan en lo referente a la preparación y tipo de muestra, a la calibración, al análisis de datos y a la detección.

Hay componentes básicas que son comunes a ambas técnicas, como la fuente de Rayos X, el detector dispersivo de energía y los dispositivos electrónicos para el análisis de los datos.

1.4.2. Parámetros Característicos

El efecto de la excitación en XRF utilizando la reflexión total se puede caracterizar mediante tres parámetros que siguen los principios de la radiación electromagnética (Van Grieken y Markowicz, 2001):

- Ángulo Crítico
- Reflectividad
- Profundidad de Penetración

1.4.3. Ángulo Crítico

Al atravesar la interface que separa dos medios homogéneos distintos, los Rayos X son refractados y reflejados así como lo hace la luz. La reflexión y la refracción están determinadas por el índice de refracción que en forma compleja es:

$$n = 1 - \delta - i\beta \quad (1.31)$$

donde el término real δ representa la dispersión y el término imaginario β , la atenuación en la materia δ depende principalmente de la densidad y β del coeficiente de absorción másico del medio; ambos parámetros dependen de la longitud de onda. Estos parámetros están dados por:

$$\beta = \frac{\mu\lambda}{4\pi} \quad (1.32)$$

siendo μ el coeficiente de absorción lineal y λ la longitud de onda de la radiación

$$\delta = \frac{ne^2\lambda^2}{2\pi mc^2} \quad (1.33)$$

siendo n la densidad de electrones, e la carga del electrón, m la masa del electrón y c la velocidad de la luz.

La densidad de electrones puede escribirse como:

$$n = \frac{N_A \rho Z}{A} \quad (1.34)$$

con N_A el número de Avogadro, ρ la densidad, Z el número atómico y A el peso atómico.

Para los Rayos X, δ y β tienen valores muy pequeños, del orden de 10^{-6} y β es aun menor. Por lo tanto, la parte real de n es siempre menor que 1 y, ya que los Rayos X inciden desde el vacío (o aire) y sufrirán refracción al atravesar la interface.

El ángulo crítico se define según la ley de Snell como:

$$\cos \phi_c = 1 - \delta \quad (1.35)$$

Mediante un desarrollo en serie del coseno se obtiene para valores pequeños de ϕ_c la siguiente expresión:

$$\phi_c = \sqrt{2\delta} \quad (1.36)$$

Combinando las ecuaciones 3.31, 3.34 y 3.36 y reemplazando la longitud de onda λ (en Angstroms) por $12.4/E$ (en keV), el ángulo crítico puede escribirse como:

$$\phi_c = \frac{99.1}{E_c} \sqrt{\frac{Z\rho}{A}} \quad (1.37)$$

El ángulo crítico da un rango de ángulos de incidencia para los cuales se produce la reflexión total, esto es, solamente para ángulos menores al ángulo crítico. Según esta última definición, también establece un rango de energías: para energías mayores a E_c no hay reflexión total, el fenómeno tiene lugar para energías menores a E_c .

1.4.4. Reflectividad

La reflectividad se define como el cociente entre la intensidad reflejada y la intensidad incidente. La reflectividad de la superficie está dada aproximadamente por la expresión [3.35]:

$$\begin{cases} 1 & \text{si } \theta = \theta_c \\ \frac{\theta - (\theta^2 - \theta_c^2)^{1/2}}{\theta + (\theta^2 - \theta_c^2)^{1/2}} & \text{si } \theta > \theta_c \end{cases} \quad (1.38)$$

Esta expresión implica que para ángulos menores al ángulo crítico la energía es totalmente reflejada, aunque en el resultado exacto una pequeña parte es transmitida. Para ángulos mayores al ángulo crítico, la reflectividad tiende rápidamente a 0, por lo que la energía es mayormente transmitida.

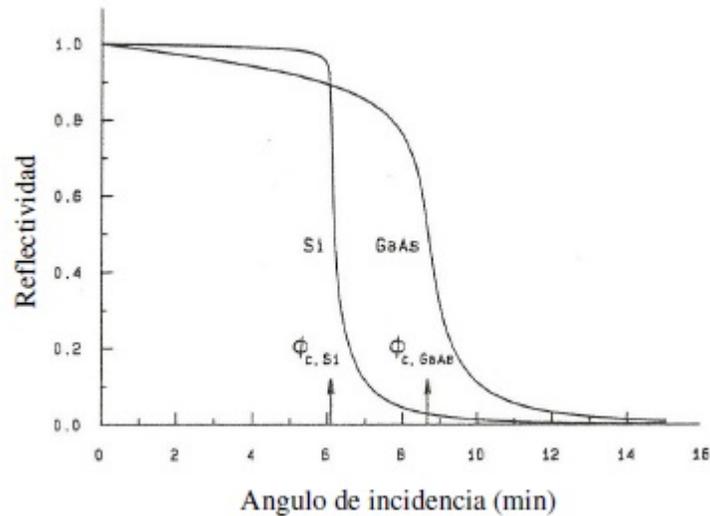


Figura 1.6: Reflectividad en función del ángulo de incidencia para Si y GaAs con Rayos X de $17.5keV$ (Tomado de: Van Grieken, Handbook of X-Ray Spectrometry, 2001)

1.4.5. Profundidad de Penetración

La profundidad de penetración se define como la distancia normal medida desde la interface para la cual la intensidad disminuye en un factor de $1/e$ y está dada por la siguiente fórmula (Van Grieken y Markowicz, 2001):

$$z = \frac{\lambda}{4\pi\sqrt{\delta}(((X^2 - 1)^2 + Y^2)^{1/2} - (X^2 - 1)^{1/2})^{1/2}} \quad (1.39)$$

con $X = \theta/\theta_c$, $Y = \beta/\delta$.

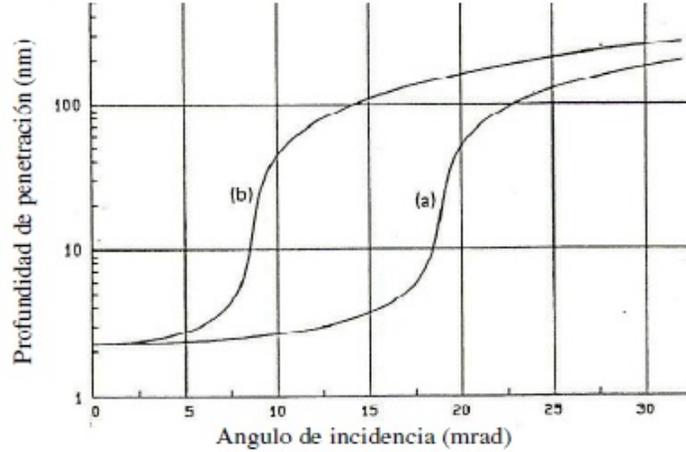


Figura 1.7: Profundidad de penetración en función del ángulo de incidencia calculada para GaAs con una energía incidente de 8 keV (a) y 17.5 keV (b) (Tomado de: Van Grieken, Handbook of X-Ray Spectrometry, 2001)

La reflectividad y la profundidad de penetración dependen del ángulo de incidencia, tal como se representa en la Figura 1.6 y Figura 1.7. Para ángulos mayores al ángulo crítico la reflectividad cae y la profundidad de penetración crece rápidamente.

1.5. Límites de Detección

Un parámetro que evidencia la fiabilidad de la técnica empleada y el arreglo experimental es el límite de detección (LD) que es la mínima masa en gramos que se puede detectar y de acuerdo a la IUPAC se define como (IUPAC y Symbols, 1976):

$$LD = \frac{C}{A} 3\sqrt{F} \quad (1.40)$$

siendo C la concentración del elemento de interés, A el área del pico correspondiente y F el fondo bajo el mismo. Para obtener buenos límites de detección es necesario maximizar el número de cuentas de la línea observada y reducir el fondo de radiación. Condiciones necesarias para lograr los objetivos son:

La radiación primaria incide en la muestra luego de haber sido colimada y monocromatizada, consiguiendo un valor de reflectividad próximo a 1 y baja profundidad de penetración (ver Figura 1.8). La muestra es irradiada por el haz incidente y el reflejado y al lograr alta reflectividad, prácticamente se duplica la intensidad de la radiación incidente. Por otra parte, gracias a la baja profundidad de penetración se consigue una reducción en la radiación de fondo debida a la interacción de los fotones con el substrato a través de procesos de dispersión elástica e inelástica.

El detector se coloca próximo a la muestra para lograr una gran aceptación de fotones y, en el caso de medición en el aire, reducir los efectos de la atenuación de los fotones en el aire. Se ubica de forma perpendicular a la muestra, siendo el ángulo entre la dirección de los fotones incidentes y de los fotones dispersados de casi 90 grados; así se reduce la intensidad de dispersión.

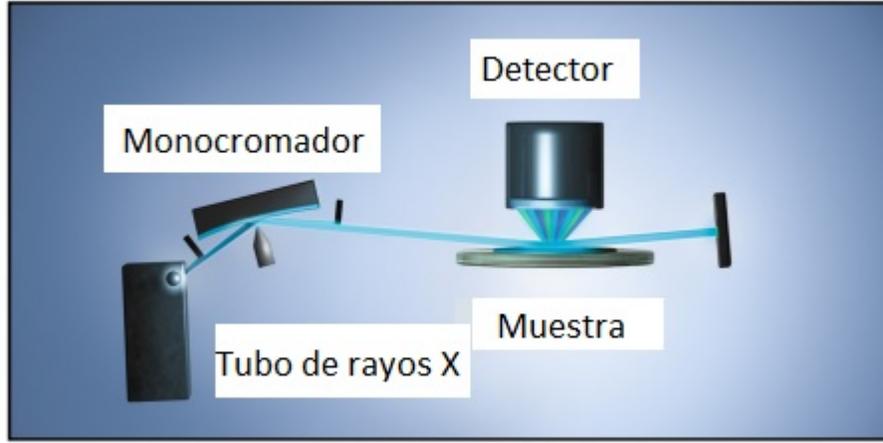


Figura 1.8: Montaje experimental para TXRF (Tomado de: Bruker, Manual of Total Reflection Spectrometry, 2015)

De esta manera, mediante la disposición representada en la Figura 1.8 se logra una eficiente excitación de la muestra y detección de la radiación característica emitida por la misma. La intensidad del fondo en TXRF se puede calcular, aproximadamente, como:

$$I = cI_0 \sin \theta (1 - R) \quad (1.41)$$

donde c es una constante, $I_0 \sin \theta$ representa la componente de la radiación incidente normal a la interface y $(1 - R)$ es la fracción de la radiación incidente que no ha sido reflejada.

Por otro lado, en XRF convencional el fondo se puede estimar como [28]:

$$I = cI_0 \sin \theta (1 - \exp(-\frac{\mu d}{\sin \theta})) \quad (1.42)$$

donde μ es el coeficiente de absorción lineal del medio, d es el espesor del material y θ es el ángulo de incidencia. Para comparar el fondo de ambos métodos, se reemplazan en las ecuaciones 1.41 y 1.42 valores típicos de los parámetros involucrados (Van Grieken y Markowicz, 2001).

En TXRF se obtiene para un substrato de cuarzo con $\theta = 3$ minutos de arco y $R = 0.9965(17.5keV)$

$$I = 3 \times 10^{-6} c I_0 \quad (1.43)$$

con cálculos más precisos muestran que el límite de detección puede llegar a mejorar en dos y hasta tres órdenes de magnitud con respecto a XRF convencional (Sanchez, 1999).

1.6. Cuantificación de un Espéctro Mediante la Adición de un Estándar Interno

Una vez preparada la muestra en forma de disolución, como se especifica en la sección 2.2 "Tratamiento de las Muestras", se coloca sobre el substrato reflector una gota de aproximadamente $20 \mu l$, formándose una película con un espesor menor a 100 micras, de esta manera los efectos de reforzamiento son despreciables debido a la densidad de partículas en el analito, de modo que la intensidad de fluorescencia total es aproximadamente igual a la intensidad de fluorescencia primaria.

Además, en la mayoría de los casos el efecto de autoabsorción sobre los fotones característicos es despreciable debido al corto recorrido que tienen en el interior del material.

Dado que se reducen los efectos de reforzamiento y autoabsorción, las curvas de intensidad en función de la concentración son líneas rectas, cuya pendiente define la sensibilidad (Van Grieken y Markowicz, 2001):

$$S = \frac{I f_{Xl}^i}{C_i} \quad (1.44)$$

siendo $I f_{Xl}^i$ la intensidad de la radiación fluorescente de la línea característica l generada en la capa atómica X del elemento i y C_i , la fracción en peso del elemento i en la muestra analizada. Cada elemento tiene su correspondiente sensibilidad, la cual es independiente de la matriz y se obtiene mediante la expresión integral:

$$S_{Xl}^i G \int_{E_{min}}^{E_{max}} D_X^i(E) \tau_X^i(E) \omega_X^i(E) \Gamma_{Xl}^i(E) d(1 + R(E)) I_0(E) dE \quad (1.45)$$

donde G es un factor geométrico, d es el espesor de la muestra, τ_X^i es el coeficiente lineal de absorción fotoeléctrica en la capa X del elemento i a la

energía E , ω_X^i es la producción de fluorescencia de la capa X del elemento i , Γ_{Xl}^i es la fracción de intensidad de la línea l en la serie de líneas características de la capa X del elemento i , E_{max} y E_{min} son las energías máxima y mínima de excitación respectivamente, el factor D_X^i se define como:

$$D_X^i(E) = \begin{cases} 0 & E < E_X^i \\ 1 & E_X^i \leq E \end{cases} \quad (1.46)$$

siendo E_X^i la energía de ligadura. Mediante la expresión (3.46) se pueden cuantificar muestras desconocidas agregando un estándar, obteniendo para la concentración del elemento X de interés la siguiente expresión:

$$C_x = \frac{I_x S_e}{I_e S_x} C_e \quad (1.47)$$

siendo I_x , I_e las intensidades de las líneas espectrales del elemento x y del estándar, S_x , S_e las sensibilidades del elemento x y del estándar y C_e la concentración de estándar. La concentración del elemento x queda en función de las sensibilidades relativas, no dependiendo de factores geométricos.

1.7. Contaminación por Metales Pesados

Los Metales Pesados son un grupo de elementos químicos, algunos de ellos necesarios para el ser humano, como el Hierro (Fe), Cobalto (Co), Cobre (Cu), Manganeso (Mn), Molibdeno (Mo) y Zinc (Zn). De otro grupo de metales, como el Plomo (Pb), Cadmio (Cd), Arsénico (As) y Antimonio (Sb), se desconoce si tienen alguna función en el organismo; presentan efectos directos sobre el riñón y son particularmente nefrotóxicos incluso a concentraciones consideradas como «normales» (Edwards y Prozialeck, 2009).

Elementos como los Metales Pesados se encuentran presentes en los suelos, comúnmente en concentraciones por debajo de límites para los que no se ha reportado sea dañinos a la salud humana, su presencia se debe tanto a factores antropogénicos o debido a intemperización, además se tornan potencialmente más peligrosos a la salud humana debido a otra diversidad de factores que favorecen la biodisponibilidad de estos elementos químicos,

es decir, su presencia tanto en plantas como en animales de consumo humano.

Cuando una sustancia se libera desde un área extensa, por ejemplo desde una planta industrial, o desde un recipiente como un barril o una botella, la sustancia entra al ambiente. Esta liberación no siempre conduce a que el ser humano se encuentre expuesto a la misma. El ser humano puede exponerse a una sustancia solamente cuando entra en contacto con ésta, al inhalar, comer o beber la sustancia, o por contacto con la piel.

A continuación se presentan las características fundamentales y efectos de algunos de los Metales Pesados tales como: Cobre, Cromo, Arsénico Cadmio y Plomo en la salud humana:

El Cobre y sus efectos en la salud humana

El cobre es un metal rojizo que ocurre naturalmente en rocas, el suelo, el agua y el aire. El cobre también ocurre naturalmente en plantas y animales. El cobre metálico puede ser fácilmente moldeado o forjado. Se puede encontrar cobre metálico en la moneda de 1 centavo de los EE.UU., en alambres y cables eléctricos y en algunas cañerías de agua. El cobre metálico también se encuentra en mezclas (llamadas aleaciones) con otros metales tales como latón y bronce. El cobre también se encuentra como parte de otros compuestos formando sales. Las sales de cobre ocurren naturalmente, pero también son manufacturadas. La sal de cobre más común es el sulfato de cobre (Cu_2SO_4). La mayoría de los compuestos de cobre son de color azul-verde. Los compuestos de cobre son usados comúnmente en la agricultura para tratar enfermedades de las plantas, como el moho, para tratar agua, y como preservativos para alimentos, cueros y telas (ToxFAQs™, 2008).

Ingesta de Cobre

El cobre puede incorporarse al ambiente desde minas de cobre y de otros metales y desde fábricas que manufacturan o usan cobre metálico o compuestos de cobre. También puede entrar al ambiente a través de aguas residuales domésticas, la combustión de combustibles fósiles y desechos, la producción de madera, la producción de abonos de fosfato, y de fuentes naturales (por ejemplo, por polvo del suelo esparcido por el viento, volcanes, vegetación en descomposición, incendios forestales y del rocío de agua de mar). El cobre en el suelo se adhiere firmemente a materia orgánica y a minerales, se disuelve en

agua se une rápidamente a partículas suspendidas en el agua, generalmente no entra al agua subterránea.

Es transportado por partículas emitidas por fundiciones y plantas que procesan minerales, regresa al suelo por la gravedad o por la lluvia o nieve, además, no se degrada en el medio ambiente. La exposición se da ya sea respirando aire, tomando agua, comiendo alimentos, y por contacto de la piel con polvo, agua, u otras sustancias que contienen cobre, una exposición más alta puede ocurrir si el agua es corrosiva y las cañerías de cobre y llaves del agua hechas de bronce. Se puede estar expuesto a cantidades de cobre más elevadas si toma agua o nada en lagos o en albercas tratadas recientemente con cobre para controlar algas o recibe agua de refrigeración de una planta de energía que puede tener altas cantidades de cobre disuelto.

Hay además compuestos de cobre para el tratamiento de cultivos (por ejemplo, fungicidas) para controlar enfermedades de las plantas, lo que incrementa su biodisponibilidad. El cobre es esencial para mantener buena salud, pero altas cantidades pueden ser dañinas. La exposición prolongada a polvo de cobre puede irritar la nariz, la boca y los ojos, y producir dolores de cabeza, mareo, náusea y diarrea. Tomar agua con niveles de cobre mayores que lo normal puede causar vómitos, diarrea, calambres estomacales y náusea. La ingestión de altos niveles de cobre puede producir daño al hígado y al riñón y puede aún causar la muerte (ToxFAQs™, 2008).

El Cromo y sus efectos en la salud humana

El cromo forma tres series de compuestos con otros elementos; éstos se representan en términos de los óxidos de cromo.

Se conocen también los peróxidos, ácido percrómico y perchromatos. Los halogenuros (fluoruro, cloruro, yoduro y bromuro) de cromo son compuestos bastante comunes de este metal. La gente puede estar expuesta al Cromo a través de respirarlo, comerlo o beberlo y a través del contacto con la piel con Cromo o compuestos del Cromo. El nivel de Cromo en el aire y el agua es generalmente bajo. En agua para beber el nivel de Cromo es usualmente bajo como en el agua de pozo, pero el agua de pozo contaminada puede contener el peligroso Cromo hexavalente, que ocurre naturalmente en muchos vegetales, frutas, carnes, levaduras y granos. Varias maneras de preparación de la comida y almacenaje pueden alterar el contenido de Cromo en la comida. Cuando la comida es almacenada en tanques de acero o latas las concentra-

ciones de Cromo pueden aumentar. El Cromo es un nutriente esencial para los humanos y la falta de este puede causar condiciones del corazón, trastornos metabólicos y diabetes. una ingesta elevada puede causar efectos sobre la salud también, por ejemplo erupciones cutáneas. Exposición a elevados valores de Cromo son un peligro para la salud de los humanos, mayoritariamente para la gente que trabaja en la industria del acero y textil. La gente que fuma tabaco también puede tener un alto grado de exposición al Cromo.

Ingesta de Cromo

Hay varias clases diferentes de Cromo que difieren de sus efectos sobre los organismos. El Cromo entra en el aire, agua y suelo a través de procesos naturales y actividades humanas.

Las mayores actividades humanas que incrementan las concentraciones son el acero, las peleterías y las industrias textiles, pintura eléctrica y otras aplicaciones industriales. Estas aplicaciones incrementarán las concentraciones del Cromo en agua. A través de la combustión del carbón el Cromo será también emitido al agua y eventualmente se disolverá.

El Cromo es mayoritariamente tóxico para los organismo. Este puede alterar el material genético y causar cáncer.

Los cultivos contienen sistemas para gestionar la toma de Cromo para que está sea lo suficientemente baja como para no causar cáncer. Pero cuando la cantidad de Cromo en el suelo aumenta, esto puede aumentar las concentraciones en los cultivos. La acidificación del suelo puede también influir en la captación de Cromo por los cultivos.

El Arsénico y sus efectos en la salud humana

El arsénico es un elemento ampliamente distribuido en la corteza terrestre. El arsénico ha sido clasificado químicamente como un metaloide, con propiedades tanto de metal como de elemento no metálico; sin embargo, se le refiere frecuentemente como un metal.

El arsénico elemental (llamado también arsénico metálico) es un material sólido de color gris acero. Sin embargo, en el ambiente el arsénico generalmente se encuentra combinado con otros elementos como por ejemplo oxígeno, cloro y azufre, carbono o hidrógeno dando origen a compuestos orgánicos e inorgánicos de arsénico. La mayoría de los compuestos inorgánicos y orgánicos de

arsénico son polvos de color blanco que no se evaporan. No tienen olor y la mayoría no tiene ningún sabor especial. Por esta razón, generalmente no se puede saber si están presentes en los alimentos, el agua o el aire.

En el pasado, los compuestos inorgánicos de arsénico se usaron predominantemente como plaguicidas, principalmente en cosechas de algodón, caña de azúcar y huertos frutales. Actualmente, los compuestos inorgánicos de arsénico no se pueden usar en la agricultura. Sin embargo, los compuestos orgánicos de arsénico, específicamente el ácido cacodílico, el arsenato de metilo bisódico (DSMA) y el arsenato de metilo monosódico (MSMA), aun se usan como plaguicidas, principalmente en algodón. Algunos compuestos orgánicos de arsénico se usan como suplementos en alimentos para animales (ToxFAQsTM, 2007).

Cantidades pequeñas de arsénico metálico se agregan a otros metales para formar mezclas de metales o aleaciones con mejores características físicas. El uso más extenso de las aleaciones de arsénico es en baterías para automóviles. El arsénico ocurre naturalmente en el suelo y en minerales y por lo tanto puede entrar al aire, al agua y al suelo en polvo que levanta el viento. También puede entrar al agua en agua de escorrentía o en agua que se filtra a través del suelo. Las erupciones volcánicas constituyen otra fuente de arsénico. El arsénico está asociado con minerales que se minan para extraer metales, como por ejemplo cobre y plomo, y puede entrar al ambiente cuando se extraen o funden estos minerales. También se pueden liberar a la atmósfera cantidades pequeñas.

El arsénico no puede ser destruido en el ambiente, solamente puede cambiar de forma o puede adherirse o separarse de partículas. El arsénico puede cambiar de forma al reaccionar con oxígeno o con otras moléculas presentes en el aire, el agua o el suelo, o por la acción de bacterias que viven en el suelo o el sedimento. El arsénico que liberan plantas de energía y otros procesos de combustión generalmente está adherido a partículas muy pequeñas. El arsénico contenido en polvo que levanta el viento se encuentra generalmente en partículas más grandes. Estas partículas se depositan en el suelo o son removidas del aire por la lluvia.

El efecto más característico de la exposición oral prolongada a arsénico inorgánico es un cuadro de alteraciones de la piel. Estas incluyen un oscurecimiento de la piel y la aparición de pequeños callos o verrugas en la palma de las manos, la planta de los pies y el torso, a menudo asociados con alteraciones en los vasos sanguíneos de la piel. También se puede desarrollar cáncer de

la piel. Se ha observado además que la ingesta de Arsénico aumenta el riesgo de desarrollar cáncer del hígado, la vejiga y los pulmones (ToxFAQsTM, 2007).

El Departamento de Salud y Servicios Humanos (DHHS) y la EPA han determinado que el arsénico inorgánico es reconocido como sustancia carcinogénica en seres humanos. La Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC) ha determinado que el arsénico inorgánico es carcinogénico en seres humanos.

Los estudios en indican que la mayoría de los compuestos orgánicos de Arsénico son menos tóxicos que las formas inorgánicas. Sin embargo, la ingestión de compuestos de orgánicos puede producir diarrea, y la exposición de por vida puede dañar los riñones y la exposición de por vida a compuestos de inorgánicos puede dañar la vejiga y los riñones(ToxFAQsTM, 2007).

Ingesta de Arsénico

Debido a que el arsénico se encuentra naturalmente en el ambiente, siempre se estará expuesto a cierta cantidad de arsénico a través de los alimentos, el agua potable o del aire que respira. Los niños también pueden estar expuestos al comer tierra. Los métodos de análisis usados para determinar los niveles de arsénico en el ambiente generalmente no determinan la forma específica de arsénico presente. Por lo tanto, no siempre sabemos a qué forma de arsénico puede estar expuesta una persona. Asimismo, a menudo tampoco sabemos que formas de arsénico están presentes en sitios de residuos peligrosos. Algunas formas de arsénico pueden estar adheridas tan fuertemente a partículas o incrustadas en minerales que no son incorporadas por plantas y animales.

Arsénico se puede encontrar en agua, tierra o alimentos, la mayor parte del arsénico puede pasar rápidamente a la corriente sanguínea. La cantidad que pasa a la sangre dependerá de la cantidad de Arsénico que es consumido por la persona afectada. Esta es la manera más probable de exposición cerca de un sitio de residuos. Si usted respira aire que contiene polvos de arsénico, muchas de las partículas de polvo se depositarán en el interior de los pulmones. La mayoría del arsénico en estas partículas pasa de los pulmones a la sangre. Este tipo de exposición puede ocurrir cerca de un sitio de desechos en donde se permite que los suelos contaminados con arsénico sean levantados al aire por el viento, o si trabaja con suelo o productos que contienen arsénico. Si su piel entra en contacto con suelo o agua contaminada con arsénico, solamente

una pequeña cantidad entrará al cuerpo a través de la piel, por eso, este tipo de exposición no es muy importante.
(ToxFAQs™, 2007)

El Cadmio y sus efectos en la salud humana

El Cadmio (Cd), es un Metal Pesado que se obtiene como subproducto del procesamiento de metales como el Zinc (Zn) y el Cobre (Cu). Se acumula en el ambiente como resultado de las actividades industriales [6,7], que involucran la fabricación de baterías Níquel-Cadmio, la quema de combustibles fósiles, la generación de polvos por el proceso de fabricación de cemento y fertilizantes fosfatados. Se utilizan pigmentos a base de Cadmio para crear tintes, pinturas, plásticos y cerámica. Estas actividades industriales son consideradas como una gran fuente de emisión a la atmósfera y de contaminación para mantos acuíferos y suelos. Los ríos contaminados con Cadmio pueden irrigar tierras de cultivos, además de dicho elemento es capaz de combinarse con otros elementos y formar compuestos tales como cloruros, óxidos, sulfuros y de esta manera unirse fuertemente a las partículas del suelo.

El cadmio no se encuentra en estado libre en la naturaleza, y la greenockita (sulfuro de cadmio), único mineral de cadmio, no es una fuente comercial de metal. Casi todo el que se produce es obtenido como subproducto de la fundición y refinamiento de los minerales de zinc, los cuales por lo general contienen de 0.2

En el pasado, un uso comercial importante del cadmio fue como cubierta electrodepositada sobre hierro o acero para protegerlos contra la corrosión. La segunda aplicación es en baterías de níquel-cadmio y la tercera como reactivo químico y pigmento. Se recurre a cantidades apreciables en aleaciones de bajo punto de fusión semejantes a las del metal de Wood, en rociadoras automáticas contra el fuego y en cantidad menor, en aleaciones de latón (laton), soldaduras y cojinetes. Los compuestos de cadmio se emplean como estabilizadores de plásticos y en la producción de cadmio fosforado.

Ingesta de Cadmio

Se considera que la mayor cantidad de Cadmio en el suelo proviene del uso de fertilizantes de fosfatos para la agricultura, lo cual produce que se acumule a lo largo de la cadena alimenticia en plantas y animales. Es por ello que

la Agencia para Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades (ATSDR), tiene al Cadmio catalogado entre los 275 materiales más peligrosos). El Cd es nefrotóxico (L'Azou, 2007). Moulis y Thévenod (2010), mencionan que la Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria (EFSA) ha establecido algunas medidas preventivas para disminuir la contaminación por Cadmio del medio ambiente y la transferencia a través de la cadena alimenticia hasta el ser humano. Estas medidas, involucran reducir su disponibilidad en el suelo y las plantas mediante la neutralización de acidez del suelo; además de mantener una dieta rica en hierro para que la absorción intestinal se reduzca. La exposición crónica al Cadmio puede causar efectos adversos en riñón, hígado, pulmón, páncreas, testículos, placenta y hueso (MORFOFUNCIONALES y LOS, 2005).

El Plomo y sus efectos en la salud humana

El Plomo es un metal gris-azulado que ocurre naturalmente en pequeñas cantidades en la corteza terrestre. Se encuentra ampliamente distribuido en el ambiente. La mayor parte proviene de actividades como la minería, manufactura industrial y de quemar combustibles fósiles.

Tiene muchos usos diferentes. Se usa en la fabricación de baterías, municiones, productos de metal (soldaduras y cañerías) y en láminas de protección contra los rayos X. Debido a inquietudes sobre salud pública, la cantidad de plomo en pinturas y cerámicas y en materiales para calafatear y soldar se ha reducido considerablemente en los últimos años. Su uso como aditivo para gasolina se prohibió el año 1996.

Se utilizan una gran variedad de compuestos de plomo, como los silicatos, los carbonatos y sales de ácidos orgánicos, como estabilizadores contra el calor y la luz para los plásticos de cloruro de polivinilo. Se usan silicatos de plomo para la fabricación de fritas de vidrio y de cerámica, las que resultan útiles para introducir plomo en los acabados del vidrio y de la cerámica. El azuro de plomo, $Pb(N_3)_2$, es el detonador estándar para los explosivos. Los arsenatos de plomo se emplean en grandes cantidades como insecticidas para la protección de los cultivos. El litargirio (óxido de plomo) se emplea mucho para mejorar las propiedades magnéticas de los imanes de cerámica de ferrita de bario (Sanín, González-Cossío, Romieu, y Hernández-Avila, 1998).

Ingesta de Plomo

El Plomo puede incorporarse al organismo por alimentos o tomando agua contaminada. En algunas viviendas antiguas, las cañerías de agua pueden tener soldaduras de Plomo, que puede pasar al agua, pasando tiempo en áreas donde se han usado pinturas con Plomo y que están deteriorándose.

Los efectos del Plomo son los mismos si se ingiere o inhala. Puede afectar a casi todos los órganos y sistemas en el cuerpo. El más sensible es el sistema nervioso, tanto en niños como en adultos.

La exposición a niveles altos de Plomo puede dañar seriamente el cerebro y los riñones de niños y adultos y causar la muerte (ToxFAQsTM, 2007).

En la mayoría de los suelos agrícolas, existen pequeñas cantidades de Cu, As, Pb, Cr, etc. Estos elementos en concentraciones normales favorecen el crecimiento de las plantas, principalmente en sus estadios tempranos, por lo que la aplicación por vía de fertilizantes o abonos químicos es cada día una práctica importante que se lleva a cabo en todas las zonas agrícolas del mundo. Dentro de este grupo están: Co, Cr, As, B, Mo, Mn, Ni, Se y Zn, entre otros, todos ellos son componentes naturales de varios suelos, ya que su procedencia está relacionada con la composición del material original (ToxFAQsTM, 2007) Por lo mencionado con anterioridad se cuenta con valores límite recomendados para suelos:

Tabla 1.2: Valores de concentraciones máximas para suelos (en g/kg).

Elemento	Concentración (gr/Kg)
Cobre	> 63
Cromo	> 64
Arsénico	> 12
Cadmio	> 1.4
Níquel	> 50
Plomo	> 70
Selenio	> 1
Zinc	> 200

1.7.1. Movilidad de los Metales Pesados

Los Metales Pesados participan en varios procesos desde que son incorporados en el suelo principalmente por actividades antropogénicas. Éstos se pueden incorporar al ciclo del agua o acumularse en tejidos vegetales o en el suelo por el resultado de diversas transformaciones químicas (procesos: de absorción, solubilización, precipitación y cambios del estado de oxidación) (Rubio, Vilas, y Nombela, 2000).

Las características físico-químicas del suelo, son un factor muy importante para la concentración y disposición de éstos, tanto para las plantas como para los animales, porque es imposible establecer un patrón de bioacumulación y captación de Metales Pesados.

La movilización de los metales pesados en el ambiente, suelo y en organismos, es una condicionante importante de sus características de bioacumulación, y básicamente tiene que ver con: la transferencia hacia otros organismos de una cadena alimenticia, su potencial tóxico y sus efectos (Jung y Thornton, 1997).

Cualquier elemento que se encuentre depositado en el suelo, no necesariamente está disponible para la planta, ya que la absorción de éstos, depende de varios factores y características físico-químicas del suelo, como el pH, la textura, etc.

1.8. Muestreo de Suelos

Muchos son los pasos que están relacionados con el muestreo en los suelos, específicamente para el monitoreo de contaminantes en el medio ambiente. Antes que todo, debe tomarse en cuenta que un dato de contaminación puede ser consecuencia de una deposición gradual de contaminantes en un gran intervalo de tiempo o consecuencia de una liberación repentina y rápida de los contaminantes en el suelo.

El mecanismo de muestreo utilizado se presenta a continuación:

Pasos a realizar antes del levantamiento de las muestras:

1. Selección específica del sitio de interés.
2. Selección de equipo para el levantamiento de las muestras.

3. Asegurar el funcionamiento del GPS para el registro de cada punto de muestreo.

Pasos a realizar durante el levantamiento de las muestras:

1. Caracterización física y condiciones climáticas de ese día.
2. Extracción de las muestras.
3. Remover material extraño en las muestras (todo aquello que pudiera producir ruido en el análisis).
4. Secado y Tamizado de las muestras.
5. Almacenamiento del material a ser medido en condiciones que garanticen aislarlo de fuentes de contaminación (almacenado herméticamente).

1.8.1. Tipos de Muestreo

Los enfoques existentes para la recolección de muestras de suelo representativas son: por criterio, aleatorio, estratificado, red aleatoria, sistemática, búsqueda sistemática al azar y por transepto (IAEA, 2004). Una breve descripción de éstos se presenta en los párrafos siguientes:

- El muestreo por criterio es la selección subjetiva de lugares de muestreo en un sitio, basado en información histórica, la inspección visual, etc. Este muestreo se utiliza para identificar los contaminantes presentes en las áreas que tienen concentraciones más altas según el criterio de los investigadores.
- El muestreo aleatorio simple es la colección arbitraria de muestras dentro de los límites definidos del área de preocupación. Ubicaciones de las muestras se eligen mediante un procedimiento de selección aleatoria (por ejemplo usando un número al azar de una tabla). La selección arbitraria de los puntos de muestreo requiere que cada punto de muestreo este seleccionado independiente de la ubicación de todos los demás puntos, y los resultados en todos los lugares dentro del área de interés tener la misma oportunidad de ser seleccionado. Este es adecuado para

las áreas donde el sitio se sospecha que es homogéneo con respecto a los parámetros que se requieren medir en la zona.

- El muestreo aleatorio estratificado cubre la división de la zona de muestreo en áreas más pequeñas denominadas estratos. Esto se realiza sobre la base de la información histórica y los resultados analíticos o antes de filtrado de datos. cada estrato es más homogéneo que el sitio en su conjunto. Los estratos pueden ser definidos sobre la base de diversos factores, incluyendo la profundidad de muestreo, los niveles de contaminantes de concentración y las áreas de contaminación de origen.
- El muestreo de cuadrícula sistemática implica subdividir el área de interés mediante cuadros, triángulos o rejilla de espiga y se recolectan las muestras de los nodos (intersecciones de las líneas de la cuadrícula). el origen y la dirección para la colocación de la rejilla se realiza utilizando un punto aleatorio inicial. A partir de ese momento, un Eje de coordenadas y la cuadrícula se construye a través de todo el sitio. La distancia entre los puntos de muestreo en la malla sistemática se determina por el tamaño del área a ser muestreada y el número de muestras a recogerse.
- Muestreo aleatorio sistemático es un diseño útil y flexible para la estimación de la media de una concentración de un contaminante dentro de las células de la cuadrícula, y a veces también se conoce como muestreo aleatorio estratificado cuando el área de preocupación es subdividida utilizando una rejilla cuadrada o triangular (como se describe en malla sistemática muestreo), entonces las muestras se recogen desde el interior de cada celda con los procedimientos de selección al azar.
- El muestreo de búsqueda utiliza una rejilla o un muestreo aleatorio sistemático para buscar áreas en las que los contaminantes excedan los límites permitidos (puntos calientes). El número de muestras y el espaciado de la cuadrícula se determina sobre la base del nivel de error aceptable (es decir, la posibilidad de perder un punto caliente).

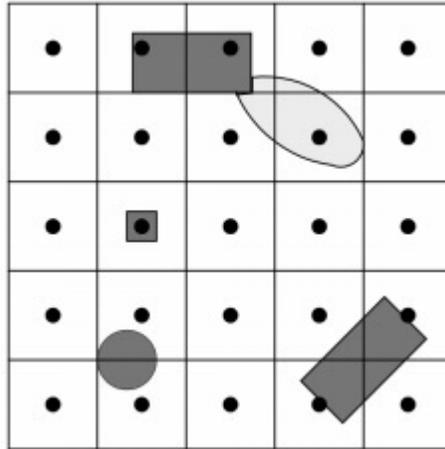


Figura 1.9: Esquema de distribución sistemática de puntos de muestro utilizando una malla cuadrada. Las áreas demarcadas son aquellas consideradas sospechosas de ser contaminadas(Tomada de: IAEA, Reporte, 2004)

- El muestreo por transecto implica el establecimiento de una o más líneas de transectos, a través de la superficie de un sitio. Las muestras se recogen a intervalos regulares a lo largo de las líneas de transectos en la superficie y en uno o más, dado profundidades. La longitud de la línea de corte transversal y el número de muestras a recoger determinará el espaciamento entre los puntos de muestreo a lo largo del transecto. Múltiples líneas de transectos pueden ser paralelas o no paralelas el uno al otro. Si las líneas son paralelas, el objetivo de muestreo es similar a la red sistemática en el muestreo.

1.8.2. Obtención de Muestra de Suelo

Los resultados de los análisis de suelo no servirán de nada, si las muestras que se analizaron en el laboratorio no hubiesen sido tomadas correctamente e identificadas. Hay que tener presente que una mala toma de muestra de suelo o una contaminación de la misma, es la mayor causa de los posibles errores en sus resultados.

En general, existen dos tipos de muestras que pueden ser extraídas: la muestra simple y compuesta. La muestra simple es la que se obtiene con una sola extracción de suelo. Éstas son usadas cuando los suelos son muy homogéneos.

La muestra compuesta, se refiere a la muestra de suelo obtenida por la extracción de varias muestras simples o subterráneas, reunidas en un recipiente y bien mezcladas (Schoeneberger, 2002).

1.8.3. Método para recolección de las muestras

1. Seleccionar las herramientas necesarias y los materiales a usar, asegurándose que estén limpias.
Entre estos se tienen: palas dúplex, palas normales y estrechas, azadones, barrenos muestreadores, baldes para colocar las submuestras, bolsas de papel o plástico, libretas, viñetas y otros.
2. Delimitar la zona de muestreo en función de homogeneidad del color, textura, pendiente, drenaje, profundidad de suelo, pedregocidad y sistema de cultivo. Es recomendable tener áreas de muestreo de cuatro manzanas de extensión. El empleo de GPS (Sistema de Posicionamiento Global) es de gran importancia como instrumento de apoyo para la ubicación y anotación de las coordenadas de los diferentes puntos de muestreo en la zona de estudio.
3. A la hora de realizar las extracciones de las muestras es importante identificar el tipo de textura de suelo que se tiene en la zona de estudio, la metodología que se sigue para hacer las extracciones depende si el aspecto del suelo es: arcilloso, arenoso, limoso, etc.
4. Se utilizan las herramientas seleccionadas y se procede hacer la extracción, es retirada una capa de aproximadamente 5 centímetros del suelo, luego se hace una excavación de aproximadamente 10 centímetros en un área de un metro cuadrado, el material excavado es mezclado in situ, a fin de mezclar y obtener la muestra representativa del punto muestreado, posteriormente se recoge y almacena un volumen de aproximadamente 2 libras de material para su análisis (IAEA, 2004).

1.9. Mecanismos de Interpolación Espacial

1.9.1. Interpolación a partir de puntos

El método de interpolación de los n Vecinos naturales fue propuesta por Sibson en 1998. Este método de interpolación se basa principalmente en las definiciones de los diagramas de triangulación de Voronoi y Delaunay (Rubio y cols., 2000).

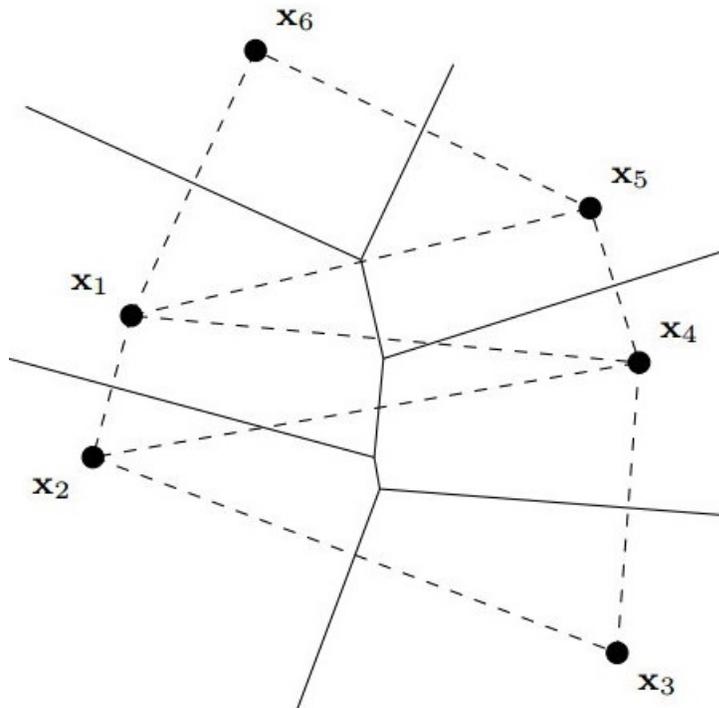


Figura 1.10: El diagrama de Voronoi (líneas sólidas) y la triangulación de Delaunay (líneas punteadas) (Tomada de: IAEA, Reporte, 2004).

1. Los diagramas de Voronoi

Los diagramas de Voronoi de variables conocidas x_i donde $(i = 1, 2, \dots, N)$ existen en un espacio partido. Cada x_i es rodeado por un polígono convexo

$V(x_i)$ que es también conocido como una celda de Voronoi (véase figura 3.8), el cual es definida por un set de puntos que encierran x_i y algún otro dato conocido $x_j(j, i)$.

Los diagramas de Voroni y su correspondiente triangulación de Delaunay son duales, lo cual significa que:

- Los bordes en las triangulaciones de Delaunay son perpendiculares a los bordes de Voronoi.
- Los vértices de los polígonos de Voronoi son circuncentros (centros de los círculos que pasan a través de los tres vértices del correspondiente triangulo de Delaunay. Los vértices de Voronoi comparten las celdas $V(x_i)$; $V(x_j)$ y $V(x_k)$ es el circuncentro del triangulo de Delaunay $\Delta(x_i)\Delta(x_j)\Delta(x_k)$.

2. Los vecinos naturales

Los vecinos naturales son definidos como dos lugares que tienen celdas Voronoi compartidas en común. Para determinar los vecinos naturales de un punto a interpolar x , uno podría imaginarse ese punto insertado en un diagrama de Voronoi. Esa inserción modifica el diagrama original y crea una nueva celda de Voronoi $V(x)$, un set de puntos que cierran a x que son conocidos x_i . En la figura (3.9),se muestra que $V(x_1)$, $V(x_2)$, $V(x_3)$, $V(x_4)$ y $V(x_5)$ comparten bordes con $V(x)$; como consecuencia, los puntos conocidos x_1, x_2, x_3, x_4 y x_5 son vecinos naturales de x . La media ponderada para estos vecinos naturales dan el valor de interpolación de x [21]. Una variedad de funciones de ajustes de la media ponderada de interpolaciones de vecinos naturales existen.

El más común de ellos es la interpolación de Sibson, el cual usa una interpolación del vecino natural que está definida como:

$$f(x) = \frac{\sum_i a_i f(x_i)}{\sum_i a_i} \quad (1.48)$$

Donde a_i es el área solapada correspondiente a el dato conocido y que está ubicado en x_i . El termino de el área solapada se refiere a el área compartida por

$$V(x_i)$$

y $V(x)$ (véase Figura 1.9). El polígono de solapamiento es llamado celda de Voronoi de segundo orden [25]. Si el punto x_i se encuentra fuera del área limitada por todos los puntos conocidos, el polígono sobrelapado es una frontera y a_i en la ecuación 1.48 es infinito. Por lo tanto, solo los puntos x_i que están colocados dentro del polígono convexo de los puntos de los datos conocidos pueden ser interpolados usando la ecuación 1.48.

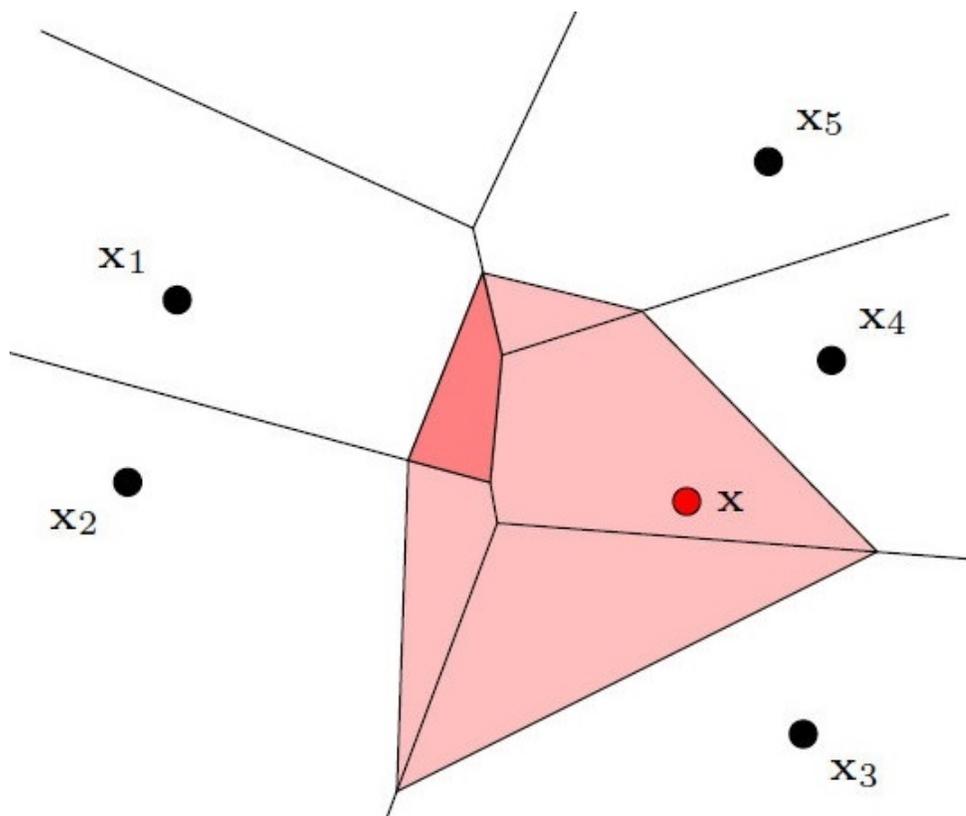


Figura 1.11: Método geométrico para computar el valor de x . El área de color en el área de solapamiento corresponde a x_1 . (Tomada de: IAEA, Reporte, 2004).

Capítulo 2

Metodología

A continuación se describirá el proceso de obtención de muestras, análisis y resultados de los mismos.

2.1. Recolección de las Muestras

Las muestras fueron recolectadas siguiendo el método de muestreo por búsqueda, tomando como criterio zonas cercanas a hogares o parcelas de cultivo en las que hay personas con diagnóstico de ERC. Se recolectaron 57 muestras de 7 comunidades, el detalle de las mismas se presenta en los Anexos, obteniéndose muestras suelos para zonas de uso residencial y muestras de suelo utilizado para cultivos como: maíz, sorgo, caña, papaya y tomate.

El procedimiento de extracción consistió en la selección de un área de extracción de un metro cuadrado, en cada punto de muestreo fue removida una capa de 5 centímetros, posteriormente la perforación a 10 centímetros de profundidad, luego el suelo removido fue mezclado y se recogió 2 libras de material para ser analizado, posteriormente almacenada en una bolsa hermética. En cada uno de los lugares de muestreo fue registrada la coordenada GPS, que fueron utilizados para determinar posibles correlaciones con mapas de interpolación.



Figura 2.1: Ubicación espacial de las muestras recolectadas

2.2. Equipo utilizado para el Análisis

El equipo utilizado para el análisis de las muestras es el modelo S2 Picofox de Bruker, equipo utilizable para realizar análisis de líquidos, suspensiones, sólidos y contaminantes mediante el uso del principio de espectroscopia de fluorescencia de rayos X de reflexión total.

2.3. Tratamiento de las Muestras

Se describe a continuación el tratamiento al que fueron sometidas las muestras:

- Cada una de las muestras fueron depositadas en un vaso de precipitado e introducidas en un armario de secado durante 24 horas a 110 grados Celsius.
- Trituradas en un mortero de Ágata y pasadas por un Tamiz 250 MESH para obtener diámetro de grano no mayor a 63 micrones.
- Se mezcló 50 mg de suelo, 40 microlitros de la solución utilizada como estándar interno: Solución de Selenio en ácido nítrico y 2.5 mililitros de un surfactante no-iónico Tritón X-100 al 5% en H_2O .
- La solución fue sometida a un baño ultrasónico, de dicha solución se tomó 20 microlitros para ser depositados en el portamuestra.
- La muestra fue fijada al portamuestras debido con acción térmica.

Una vez fijados los analitos a los reflectores se realizó la medición de los espectros fluorescentes, excitando la muestra, en configuración de Reflexión Total con una radiación monocromática y colimada proveniente de un tubo de Molibdeno funcionando a 1 mA y 50 kV, cada uno de los espectros fue exportado y procesado utilizando QXAS para su posterior cuantificación tomando como referencia el adicionamiento del estándar interno(Selenio) durante el momento de preparación de la muestra.



Figura 2.2: Diagrama de tratamiento de las muestras de suelo hasta la obtención del espectro analizado



Figura 2.3: Muestra de suelo, antes de ser sometida a baño ultrasónico (homogeneización)



Figura 2.4: Cassete de medición, con capacidad de 25 muestras

2.4. Montaje Experimental

La técnica TXRF tiene una notable aplicación como método de análisis multielemental de trazas en soluciones líquidas (Prange, Knoth, Stöβel, Bøddeker, y Kramer, 1987).

El procedimiento consiste en secar una pequeña alícuota de solución sobre un medio homogéneo de superficie ópticamente plana, que constituye el sustrato, posteriormente se excita la muestra con un haz de Rayos X proveniente de un tubo de cerámica metálica con ánodo de Molibdeno sometido a una tensión de 50 KeV y a una corriente de 1 mA, dicho haz, luego de ser monocromado incide de forma rasante con un ángulo menor al ángulo crítico de reflexión total de la superficie, correspondiente a la máxima energía del espectro de excitación, como se muestra en la Figura 2.5.

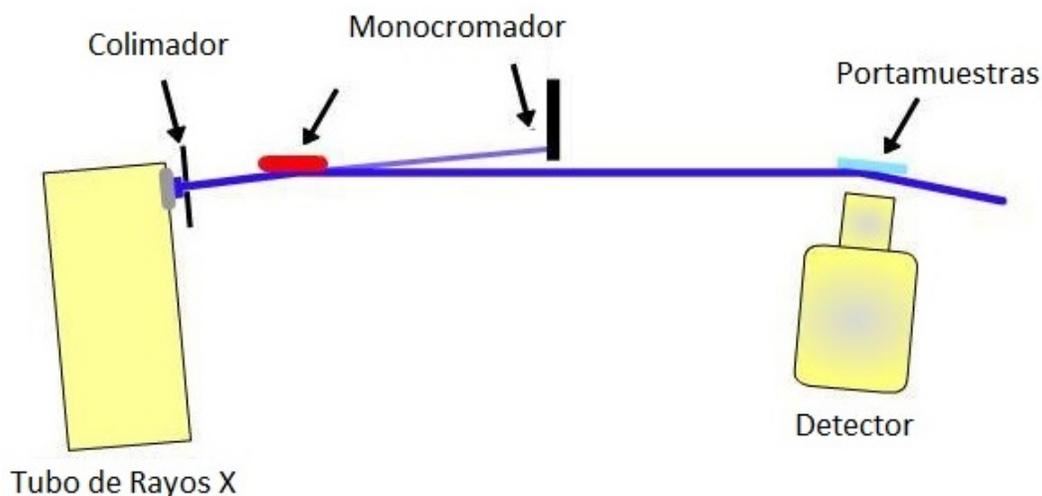


Figura 2.5: Montaje experimental para Fluorescencia por Reflexión Total para obtención de los espectros. Tomado de: Bruker, Manual of Total Reflection Spectrometry, 2015

2.5. Análisis Cualitativo y Cuantitativo

El análisis de las muestras es llevado a cabo de la siguiente forma:

- Obtención de espectro de la muestra suelo: Una vez colectado el espectro se procede calibrar energéticamente, lo que permite la conversión de canales a energía, dicha calibración se realiza utilizando dos o mas máximos conocidos y fácilmente identificables, por ejemplo los Picos Alfa de Mo y Fe.
- Ajuste en QXAS de cada uno de los espectros. Una vez colectado el espectro se procede al análisis de los máximos ya asociados a valores energéticos, como se muestra en la siguiente imagen.

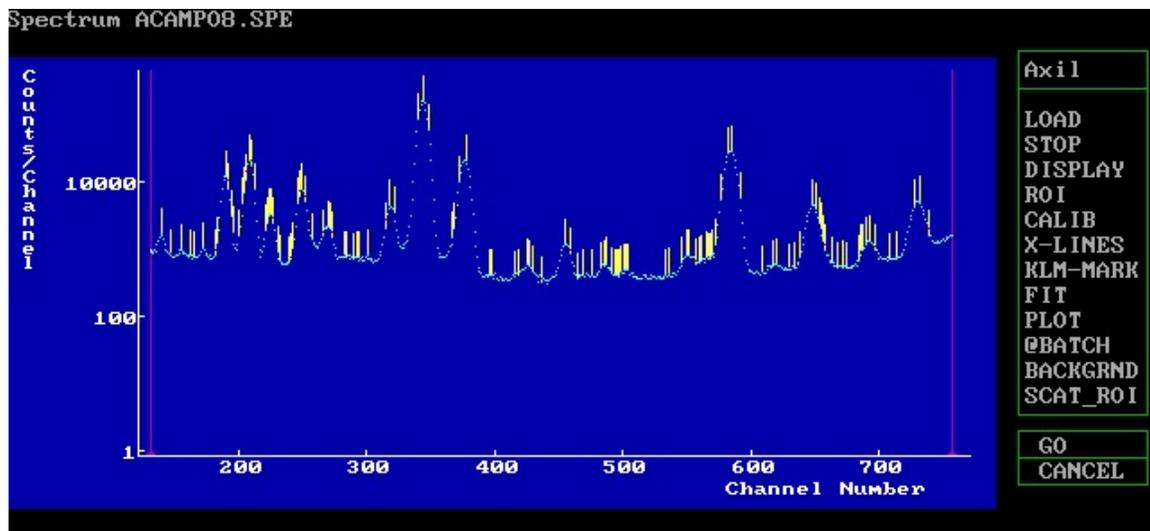


Figura 2.6: Se realizó la incorporación de los máximos de los elementos identificables.

- Posteriormente es realizada una deconvolución (correspondiente a un perfil de ajuste de voight), debe introducirse todos los parámetros correspondientes a presencias elementales así como el orden del polinomio de ruido de fondo adecuado.

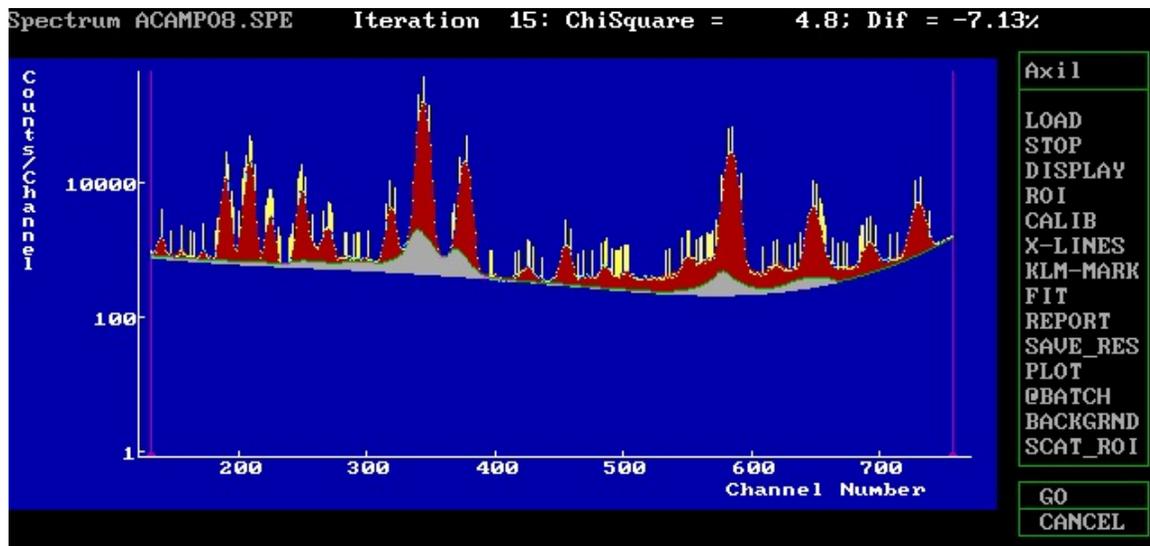


Figura 2.7: Se realizó el ajuste, definiendo la forma adecuada del fondo y el número de iteraciones

- Posterior al proceso de deconvolución se realizó a la cuantificación, en la que es tomada en cuenta la cantidad adicionada de estándar interno y de suelo, dicha cuantificación es fue llevada a cabo con un fichero de calibración elaborado específicamente para el portamuestra de acrílico

Capítulo 3

Discusión y Análisis de Resultados

En esta sección se presentan los resultados obtenidos del proceso de análisis de las muestras, se presenta; los valores correspondientes a los límites de detección para la calibración realizada, los valores de concentraciones encontrados y su correspondiente localización geoespacial además de las interpolaciones espaciales realizadas con los resultados.

3.1. Límites de Detección

Con el ajuste llevado a cabo, en lo que respecta al reflector utilizado como portamuestra (reflector de acrílico) fue necesaria la elaboración de una nueva calibración, independiente del software comercial del equipo.

La calibración se realizó adaptándola a las condiciones de dispersión del reflector mencionado.

Fueron utilizadas muestras de referencia de alta precisión en concentraciones de elementos, con muestras suministradas por IAEA.

La calibración y posteriormente el manejo de los espectros se realizó con el software QXAS y para está fueron calculados los límites de detección que se muestran en la Tabla 3.1

Tabla 3.1: Límites de detección encontrados para la calibración con el portamuestras de acrílico

Elemento	Límite de detección [gr/Kg]	Desviación [gr/Kg]
Cromo	5.41	2.45
Cobre	8.04	1.86
Zinc	8.63	2.05
Pb	10.54	4.53
Cd	13.42	3.13

3.2. Concentraciones de Cromo, Cobre, y Zinc

Como objetivo general de la presente investigación se planteó la determinación y el grado de contaminación por Metales Pesados Nefrotóxicos, objetivo que ha sido alcanzado y se presenta los resultados del proceso de cuantificación y distribución espacial.

En el proceso de cuantificación se determinaron concentraciones de estos tres elementos para las muestras de suelo de comunidades rurales de San Luis Talpa, se muestra a continuación en la tabla 5.1 las concentraciones máximas recomendadas tanto para suelos utilizados para cultivo y suelos utilizados como residencia.

En las Tabla 3.2 y Tabla 3.3 se muestra respectivamente los valores promedio, valor mínimo y máximo determinados para las dos categorías de suelo mencionadas con anterioridad

Tabla 3.2: Valores máximos de concentraciones en suelos de zonas residenciales y agrícolas recomendados por la CCME (Concilio Canadiense de salud ambiental)

Elemento	Zona de Cultivo [gr/Kg]	Zona Residencial [gr/Kg]
Cromo	64	64
Cobre	63	63
Zinc	200	200

Tabla 3.3: Concentraciones determinadas en suelos utilizados para cultivo

Elemento	Concentración promedio [gr/Kg]	Desv estándar [gr/Kg]	Máximo [gr/Kg]	Mínimo [gr/Kg]
Cromo	11.99	2.86	32.687	4.193
Cobre	75.22	11.51	116.298	23.403
Zinc	187.96	17.28	286.484	72.228

Tabla 3.4: Concentraciones determinadas en suelos de uso residencial

Elemento	Concentración promedio [gr/Kg]	Desv estándar [gr/Kg]	Máximo [gr/Kg]	Mínimo [gr/Kg]
Cromo	23.283	2.42	75.791	3.848
Cobre	95.938	9.06	226.066	27.908
Zinc	213.112	38.46	300.389	130.731

Para las concentraciones determinadas, con el elemento Cromo se encuentran en su totalidad (con una desviación estándar relativa del 13% y 23% respectivamente) por debajo del valor máximo recomendado por la CCME, para las concentraciones de Cr en suelos para uso como cultivo y residencial respectivamente.

Para las concentraciones determinadas, con el elemento Cu, se encuentran en su totalidad (con una desviación estándar relativa del 12% y 14% respectivamente) por encima del valor máximo recomendado por la CCME, para las concentraciones de Cu en suelos para uso como cultivo y residencial respectivamente.

Para las concentraciones determinadas, con el elemento Zn, se encuentran en su totalidad (con una desviación estándar relativa del 20% y 33% respectivamente) por debajo del valor máximo recomendado por la CCME, para las concentraciones de Zn en suelos para cultivo y por encima del valor máximo recomendado por la CCME, para las concentraciones de Zn en suelos de uso residencial.

En el primero de los elementos mencionados, las concentraciones obtenidas en este estudio, están abajo de los límites máximos recomendados en suelos por las agencia reguladora CCME.

Para los elementos Cobre y Zinc, las concentraciones obtenidas en este estudio, están por encima de los límites máximos recomendados en suelos por las agencia reguladora CCME.

Cabe señalar que que se encontraron varios valores pico que se encuentran por encima de los valores limites máximos recomendados para metales pesados en suelos. (véase el anexo)

Sin embargo, falta determinar la presencia y el grado de contaminación de el resto de Metales Pesados tal es el caso de Arsénico, Plomo y Cadmio, las dificultades para cuantificar estos elementos, están relacionadas con el elemento que se disponía para ser utilizado como estándar interno para el caso de Arsénico y Plomo, para el caso del Cadmio esta relacionado con una deficiencia en la calibración que fue desarrollada para resolver la problemática de la carencia de capacidades de laboratorio para la limpieza de los reflectores de cuarzo, siendo estos los adecuados no pudieron ser utilizados, se utilizaron reflectores de acrílico para lo que se elaboró elaborada una calibración independiente al software comercial del equipo, dicha calibración fue realizada en QAXIL, software con el que cada uno de los espéctros fue procesado y cuantificado, la corrección de lo mencionado anteriormente en este párrafo tendría que ser estudiada y resuelta en futuras investigaciones ya que los elementos para los que no ha sido posible su determinación suelen estar asociados con la ERC.

Se presenta a continuación un gráfico descriptivo de las concentraciones encontradas en suelos para cultivo

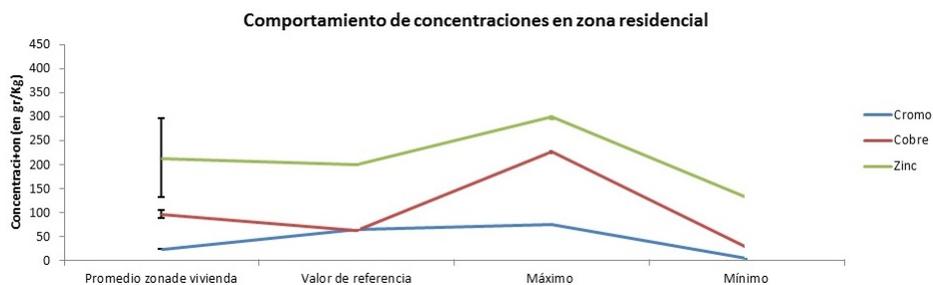


Figura 3.1: Comparación de comportamiento de concentraciones para muestras de suelo utilizado para cultivo

Se presenta a continuación un gráfico descriptivo de las concentraciones encontradas en suelos domiciliarios.

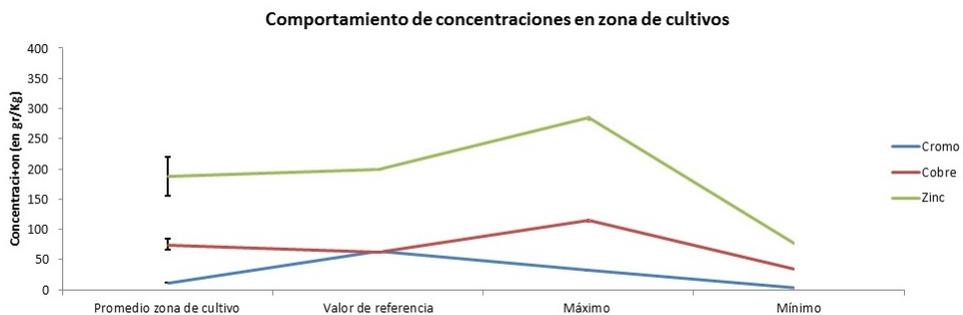


Figura 3.2: Comparación de comportamiento de concentraciones para muestras de suelo de uso residencial

3.2.1. Interpolación Espacial de los Elementos Determinados

A continuación se presentan los mapas de las distribuciones espaciales de las concentraciones de los Metales Nefrotóxicos Cuantificados. Se presentan mapas de interpolación espacial para: Cromo, Cobre y Zinc.

Para la elaboración de éstos se utilizó el software ArcGis 10

El método que fue utilizado para interpolar los valores de concentraciones fue el de los Vecinos Naturales, descrito anteriormente en el documento.

En resumen, se crearon 3 tipos de mapas de interpolación espacial para los 57 puntos de recolección, uno para cada elemento presentado, se presenta las interpolaciones sin hacer distinción entre suelo de cultivo o residencial debido a la imposibilidad de distinguir entre los mismos por su cercanía en el lugar de estudio.

Distribución de Concentraciones de Cr

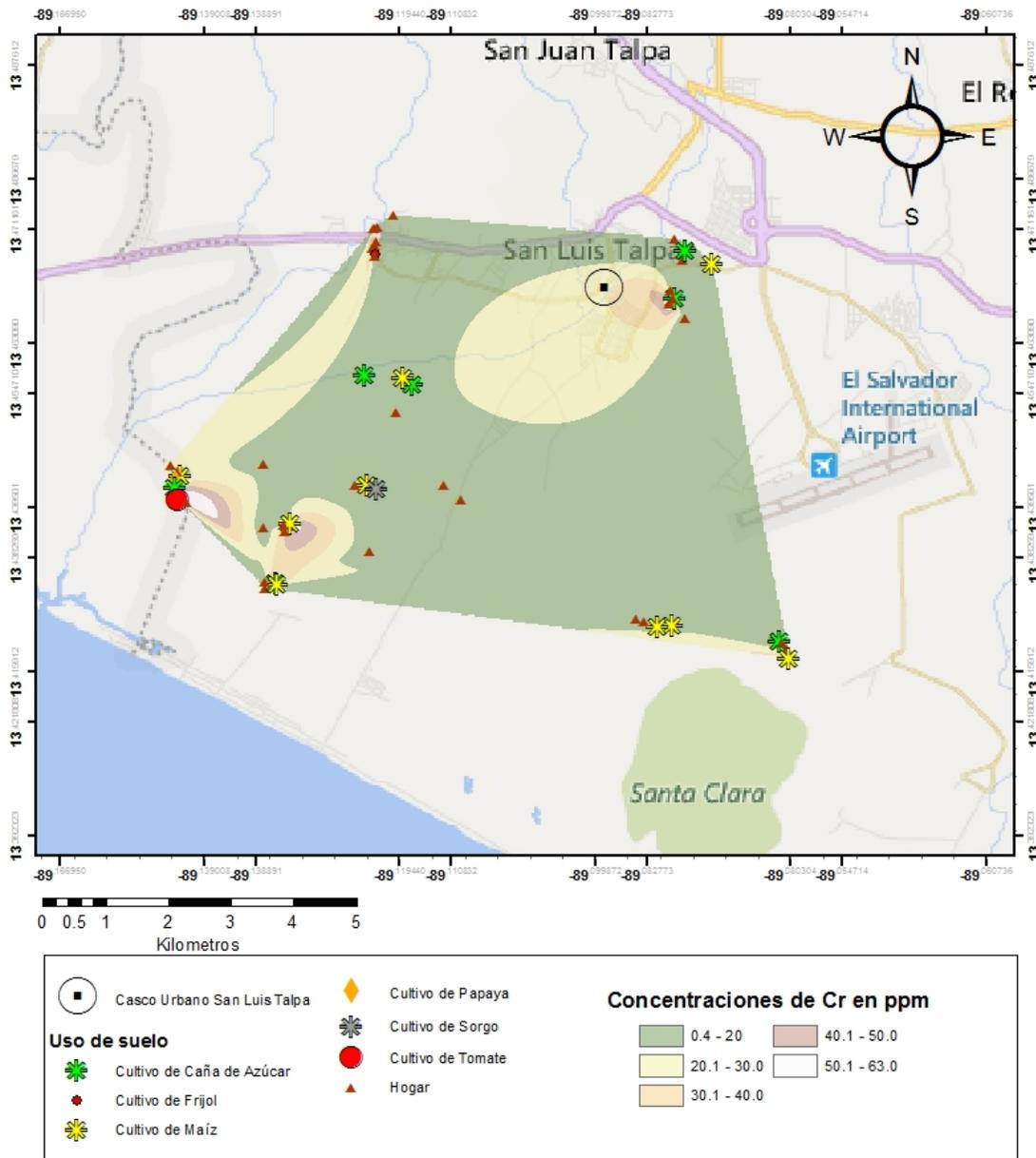


Figura 3.3: Mapa de Interpolación Espacial para Cr

Distribución de Concentraciones de Cu

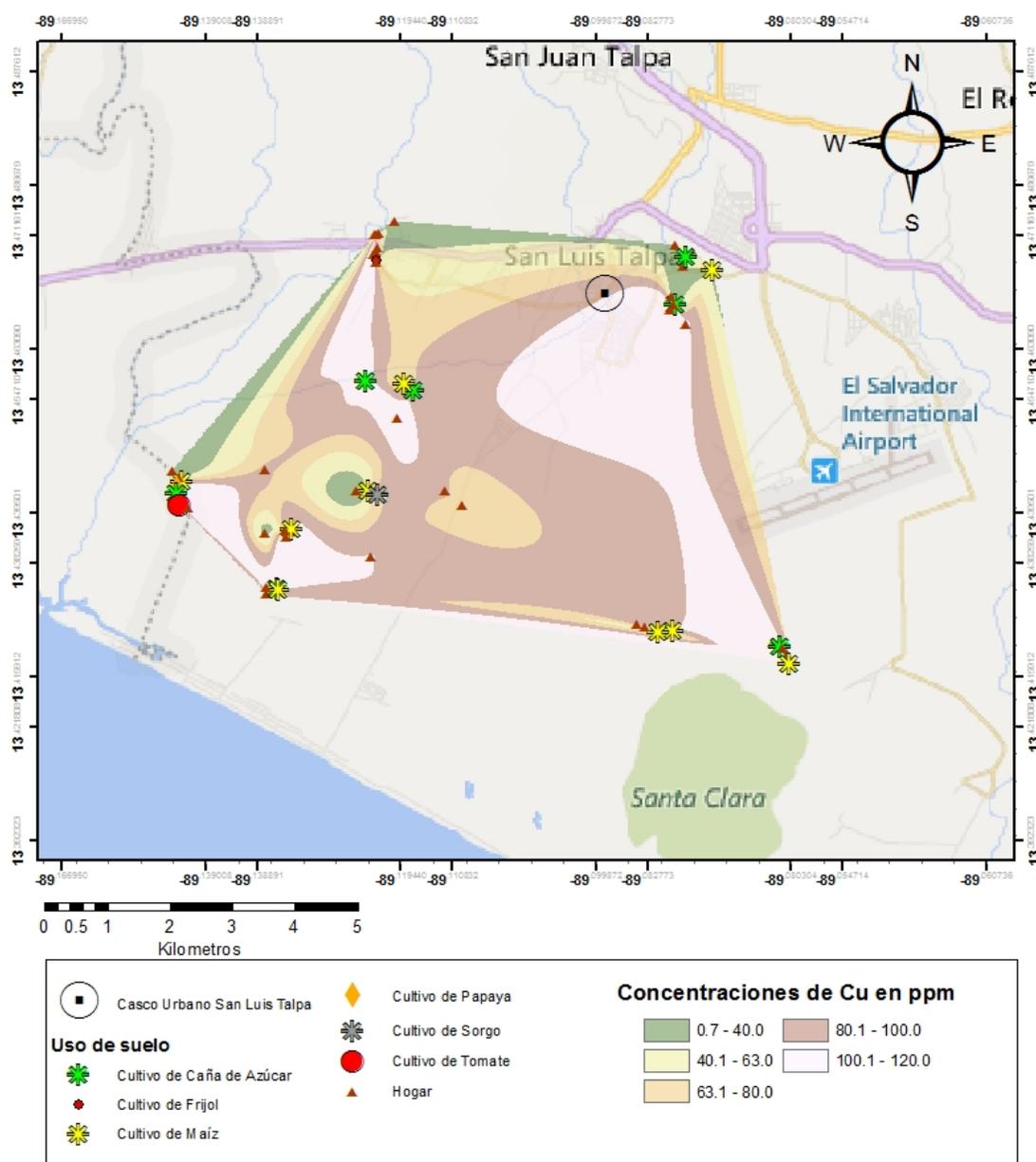


Figura 3.4: Mapa de Interpolación Espacial para Cu

Distribución de Concentraciones de Zn

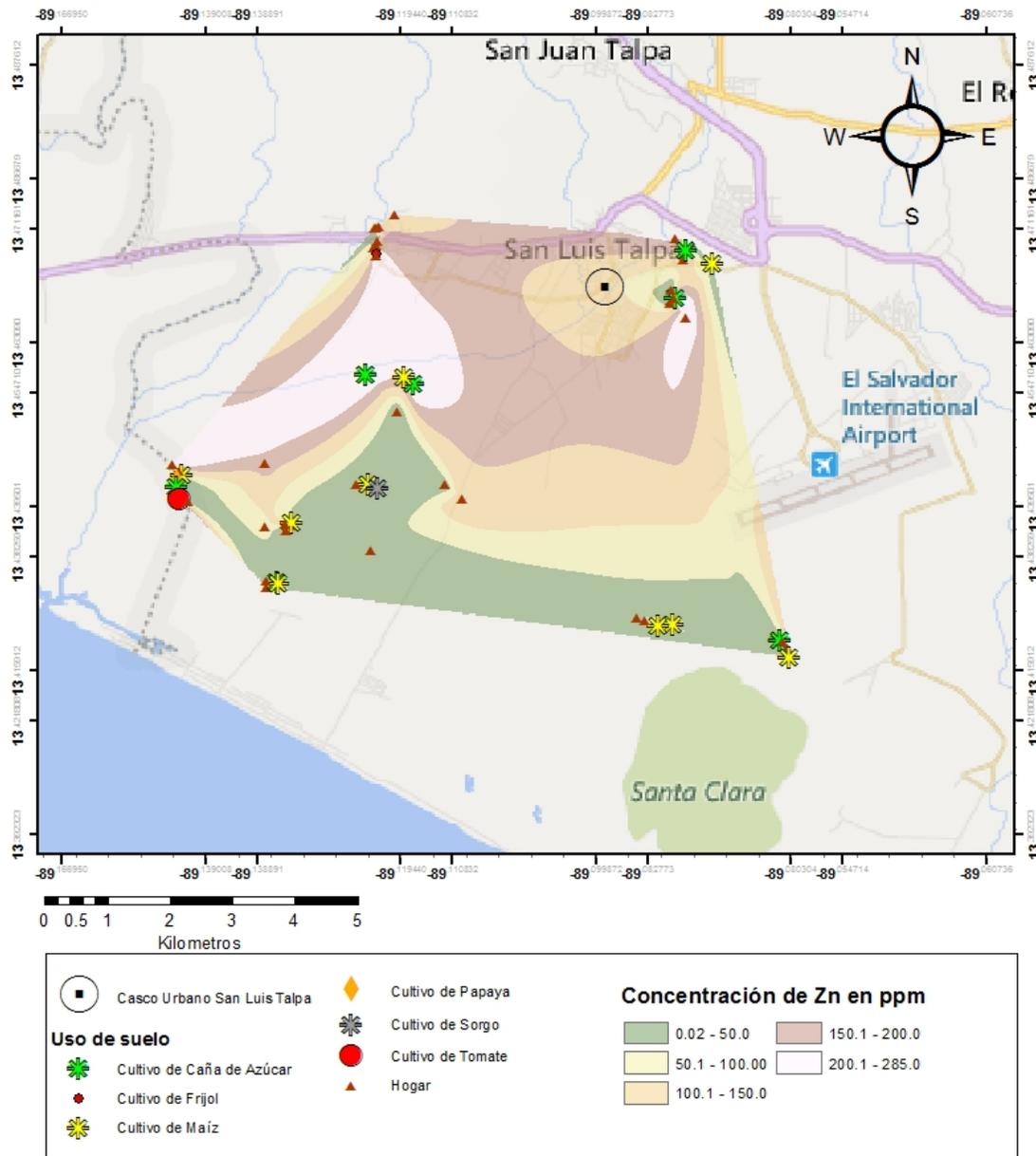


Figura 3.5: Mapa de Interpolación Espacial para Zn

Capítulo 4

Conclusiones y Recomendaciones

4.1. Conclusiones

Fueron identificados los elementos Cromo, Cobre, Zinc, Plomo y Niquel, sin embargo únicamente se presenta resultados para los primeros tres, el caso del Plomo no es presentado pues se interfiere espectralmente con el Arsénico en las líneas M, no siendo posible resolver los cálculos de ajuste con el par elementos y debido a que el elemento que estuvo disponible para ser utilizado como estándar interno (Se) interfiere espectralmente con las líneas L del Plomo no fue posible presentar una cuantificación fiable, al no poder resolverse se debía asignar el pico energético a alguno de los elementos, sin embargo en proporciones naturales se encuentra el Plomo vs Arsénico en 3 a 1, asumir alguno de los elementos como si el otro no estuviera presente en el cálculo arrastraría un error sistemático, a priori alrededor de un 33%, respecto al Niquel, su cuantificación fue llevada a cabo sin ningún problema pero al no tratarse de un Metal Pesado Nefrotóxico se considera impropio presentar los resultados de dicho análisis en este documento.

Debido a que no fueron resueltas las líneas espectrales del Mercurio no fue posible realizar la cuantificación del elemento y fueron calculadas áreas estadísticas para el elemento Cadmio cuyos valores se encontraban por debajo de los límites de detección.

Dentro de los valores importantes, destaca que para zona de cultivos se determinó una cercanía para algunas posiciones de las concentraciones de Cromo a los valores máximos recomendados por la CCME.

Para los elementos cuyas concentraciones fueron determinadas , éstas son coherentes con reportes del Ministerio de Salud para la zona costera de El Salvador sobre los altos índices de prevalencia de la ERC de causa desconocida.

Las concentraciones encontradas servirán, junto al análisis de otros municipios de la zona costera de El Salvador a un abordaje mas amplio, espacialmente hablando, de la problemática de la ERC de causa desconocida.

A partir del mapa de distribución de los puntos de muestreo (Figura 2.2) resulta difícil diferenciar entre zonas de cultivo y zonas residenciales debido a que las Características de San Luis Talpa, las personas trasladan sus zonas de habitación a ubicaciones aledañas a las parcelas de trabajo.

Como puede apreciarse en los mapas de distribución de concentraciones (Figura 3.3, 3.4 y 3.5, Se encontraron zonas con elevadas concentraciones , para Cromo, Cobre y Zinc respectivamente presentados, en zonas cercanas al casco urbano del municipio, y al sur-oeste de la zona estudiada.

Para los resultados obtenidos, los valores de concentración para Cromo se encuentran por debajo de los valores recomendados y para Cobre y Zinc los valores encontrados se encontraron, en promedio, ligeramente por encima de los valores recomendados.

4.2. Recomendaciones

La confiabilidad y aplicabilidad del método debe ser contrastada un elemento de control, por lo que se recomienda que el laboratorio sea inscrito para participar en ejercicios de control de calidad del IAEA.

Para la determinación de Metales Pesados en menores concentraciones en otros tipos de muestras, por ejemplo en muestras de agua, es necesario el

mejoramiento de las capacidades del laboratorio en función de la utilización de Reflectores de cuarzo ya que la correcta limpieza y manipulación de los mismos es una labor muy delicada.

Debe realizarse un estudio de concentración de Metales Pesados, como los cuantificados en esta investigación, para los agroquímicos que entran en contacto normalmente con los suelos, mediante la técnica aplicada en el presente trabajo o mediante otras técnicas de análisis cuantitativo, con el objetivo de establecer dichos agroquímicos como un origen de los contaminantes detectados en las muestras de suelo analizadas.

Uno de los parámetros importantes para la movilidad de metales pesados en los suelos es la composición de los mismos, para lo cual sería de gran importancia contar con una caracterización de dichos suelos.

Debido a que los Metales Pesados presentes en los suelos no se mantienen en concentraciones constantes a lo largo del año se recomienda establecer un sistema de monitoreo de los mismos, para conocer el comportamiento de los mismos respecto a la época del año.

Finalmente, para lograr cuantificar los elementos Arsénico y Plomo se recomienda la utilización de Galio como estándar interno de calibración, además, se recomienda cuantificar dichos elementos en tres pasos; el primero, incorporando únicamente las líneas M del Arsénico haciendo caso omiso de las líneas de Plomo y cuantificando dicho elemento con esta condición, en este punto se contará con el valor de concentración de Arsénico, en un segundo paso realizar la cuantificación incorporando las líneas L del Plomo, haciendo caso omiso de las líneas de Arsénico y cuantificando dicho elemento con esta condición, el valor de concentración obtenido para Plomo en este punto será la suma de la contribución de las líneas de Plomo y Arsénico, el tercer paso consiste en realizar una sustracción de las concentraciones encontradas en el primer y segundo paso para obtener finalmente la concentración de Plomo presente en la muestra.

Apendice A

Glosario de Componentes de los Espectros Fluorescentes

La radiación característica de una línea tiene una distribución de Lorentz y al ser observada con un detector semi-conductor es convolucionada con la función respuesta del mismo que es una Gaussiana, lo que da lugar a un perfil de Voigt. Las líneas características pueden aproximarse en primer orden por una gaussiana ya que el ancho de Lorentz es de unos 10 eV para elementos con número atómico menor a 50 y el ancho de la función gaussiana del detector es de unos 160 eV.

- Fondo

En fluorescencia de rayos X el fondo se debe principalmente a procesos de dispersión coherente e incoherente sufridos por la radiación en la muestra; la forma del fondo puede ser muy compleja y depende de la forma del espectro de excitación y de la composición de la muestra. La colección incompleta de cargas de las líneas fluorescentes constituye una contribución importante al fondo.

- Picos de escape

Puede ocurrir que un fotón fluorescente que llegue al detector sea absorbido por la capa de Si del mismo mediante efecto fotoeléctrico, emitiéndose un fotón característico de Si. Debido a esto, la energía depositada en el detector corresponde a la del fotón fluorescente menos la energía del fotón característico de Si (1.742 keV). De esta manera, el pico de escape se encuentra 1.742 keV a la izquierda del pico original, teniendo un ancho menor correspondiente a la resolución del

espectrómetro para esa energía.

- Picos suma

Cuando las cuentas se producen a una rapidez considerable, dos fotones pueden impactar en el detector simultáneamente y se crea un pulso que corresponde a la suma de las energías de esos dos fotones.

Entre otras componentes pueden nombrarse:

- Líneas de efecto Auger radiativo El efecto Auger radiativo es una doble transición electrónica con la emisión simultánea de un fotón y de un electrón Auger; este proceso origina líneas con una distribución continua de energía que se encuentran a la izquierda de las líneas K α y K β separadas por una distancia de entre 10 eV y 100 eV. (Potts y cols., 1999).

- Líneas satélites

Son reajustes radiativos después de producirse dos vacancias en capas más externas; es decir, se produce una vacancia y como consecuencia de otro proceso, que puede ser efecto Auger, se origina una segunda vacancia y como resultado de las transiciones que se producen, aparecen las líneas satélites. Estas líneas tienen energía muy cercana a la de las líneas características.

- Líneas hipersatélites

Son reajustes radiativos luego de una ionización doble primaria. Dispersión de la radiación de excitación: Se observan el pico Rayleigh (dispersión coherente) y el pico Compton (dispersión incoherente).

- Picos Raman

Cuando los átomos son irradiados con una energía menor y próxima al borde de absorción tiene lugar un proceso de dispersión inelástico conocido como efecto Raman resonante y como consecuencia aparecen

estos picos de dispersión. Este proceso contribuye considerablemente con el fondo del espectro y debe ser tenido en cuenta al determinar bajas concentraciones sobre todo en muestras formadas por elementos de número atómico próximo

Apendice B

Tipo de suelo	Coordenada latitud	Coordenada longitud	Cr [Kg/mg]	Cu [Kg/mg]	Zn [Kg/mg]
Hogar	13.4770	-89.1217	45.06	62.79	226.03
Hogar	13.4767	-89.1220	70.28	203.90	0.02
Hogar	13.4755	-89.1218	4.19	106.75	286.36
Hogar	13.4795	-89.1216	6.28	132.04	300.39
Hogar	13.4796	-89.1218	3.85	32.66	0.02
Hogar	13.4797	-89.1214	4.68	43.84	185.45
Hogar	13.4814	-89.1190	5.41	27.91	130.73
Cultivo de Tomate	13.4406	-89.1499	10.85	82.98	229.86
Cultivo de Sorgo	13.4421	-89.1215	18.09	76.73	0.02
Cultivo de Papaya	13.4429	-89.1504	13.34	53.30	269.66
Cultivo de Maíz	13.4372	-89.1339	14.17	116.30	0.02
Cultivo de Maíz	13.4284	-89.1357	32.69	102.94	0.02
Cultivo de Maíz	13.4178	-89.0624	33.38	183.49	0.02
Cultivo de Maíz	13.4226	-89.0790	19.13	100.86	0.02
Cultivo de Maíz	13.4224	-89.0812	16.38	23.40	72.23
Cultivo de Maíz	13.4439	-89.1496	11.43	81.02	0.02
Cultivo de Maíz	13.4581	-89.1177	13.02	55.06	175.02
Cultivo de Maíz	13.4427	-89.1227	6.58	80.48	0.02
Cultivo de Maíz	13.4744	-89.0733	3.85	32.66	0.02
Cultivo de Frijol	13.4757	-89.1216	7.17	37.63	216.35
Cultivo de Caña de Azúcar	13.4285	-89.1360	72.61	226.07	0.02
Cultivo de Caña de Azúcar	13.4202	-89.0637	0.01	94.16	0.02
Cultivo de Caña de Azúcar	13.4423	-89.1504	24.82	93.70	0.02
Cultivo de Caña de Azúcar	13.4571	-89.1163	13.85	85.58	286.30
Cultivo de Caña de Azúcar	13.4585	-89.1232	13.85	109.91	286.48
Cultivo de Caña de Azúcar	13.4696	-89.0788	5.39	34.39	288.50
Cultivo de Caña de Azúcar	13.4763	-89.0772	5.41	27.91	130.73

Tipo de suelo	Coordenada latitud	Coordenada longitud	Cr [Kg/mg]	Cu [Kg/mg]	Zn [Kg/mg]
Hogar	13.4368	-89.1334	60.61	113.12	0.02
Hogar	13.4279	-89.1375	0.01	92.85	0.02
Hogar	13.4360	-89.1346	36.98	139.51	0.02
Hogar	13.4458	-89.1376	16.02	84.08	179.45
Hogar	13.4289	-89.1374	16.96	110.79	0.02
Hogar	13.4367	-89.1376	11.81	23.76	81.59
Hogar	13.4370	-89.1348	10.97	58.46	149.13
Hogar	13.4207	-89.0647	0.01	107.51	0.02
Hogar	13.4234	-89.0842	14.40	94.25	0.02
Hogar	13.4201	-89.0634	29.99	126.12	0.02
Hogar	13.4190	-89.0625	14.45	77.12	163.86
Hogar	13.4227	-89.0808	0.01	91.21	255.87
Hogar	13.4231	-89.0831	9.92	56.64	140.36
Hogar	13.4435	-89.1500	30.87	115.87	0.02
Hogar	13.4446	-89.1500	6.63	43.33	213.95
Hogar	13.4455	-89.1510	26.63	0.19	262.96
Hogar	13.4402	-89.1487	75.79	219.41	0.02
Hogar	13.4532	-89.1186	10.85	129.51	0.02
Hogar	13.4332	-89.1224	11.65	100.67	0.02
Hogar	13.4427	-89.1245	6.59	0.19	0.02
Hogar	13.4427	-89.1118	11.89	86.93	0.02
Hogar	13.4406	-89.1092	11.31	64.38	153.43
Hogar	13.4771	-89.0762	9.15	90.53	0.02
Hogar	13.4695	-89.0789	6.06	48.97	154.32
Hogar	13.4688	-89.0795	70.28	203.90	0.02
Hogar	13.4780	-89.0787	7.17	37.63	216.35
Hogar	13.4666	-89.0772	4.19	106.75	286.36
Hogar	13.4706	-89.0793	0.01	0.19	0.02
Hogar	13.4751	-89.0775	4.68	43.84	185.45
Hogar	13.4777	-89.1214	33.61	68.16	0.02

Apendice C

Heavy metal	Maximum concentration in sludge (mg/kg or ppm)	Annual pollutant loading rates		Cumulative pollutant loading rates	
		(kg/ha/yr)	(lb/A/yr)	(kg/ha)	(lb/A)
Arsenic	75	2	1.8	41	36.6
Cadmium	85	1.9	1.7	39	34.8
Chromium	3000	150	134	3000	2,679
Copper	4300	75	67	1500	1,340
Lead	420	21	14	420	375
Mercury	840	15	13.4	300	268
Molybdenum	57	0.85	0.80	17	15
Nickel	75	0.90	0.80	18	16
Selenium	100	5	4	100	89
Zinc	7500	140	125	2800	2500

Limites reguladores para metales pesados CCME 2003

Referencias

- Edwards, J. R., y Prozialeck, W. C. (2009). Cadmium, diabetes and chronic kidney disease. *Toxicology and applied pharmacology*, 238(3), 289–293.
- IAEA. (2004). International atomic energy agency report. , 1415.
- IUPAC, N., y Symbols, U. (1976). Their usage in spectrochemical analysis. *Pure Appl. Chem*, 45, 105.
- Jenkins, R. (1995). *Quantitative x-ray spectrometry*. CRC Press.
- Jenkins, R. (2000). Wavelength-dispersive x-ray fluorescence analysis. *Encyclopedia of analytical Chemistry*.
- Jung, M. C., y Thornton, I. (1997). Environmental contamination and seasonal variation of metals in soils, plants and waters in the paddy fields around a pb zn mine in korea. *Science of the Total Environment*, 198(2), 105–121.
- Klockenkàmpfer, R., Knoth, J., Prange, A., y Schwenke, H. (1992). Total-reflection x-ray fluorescence spectroscopy. *Analytical Chemistry*, 64(23), 1115A–1123A.
- L'Azou. (2007). Materiales peligrosos.
- Markowicz, A. (2011). An overview of quantification methods in energy-dispersive x-ray fluorescence analysis. *Pramana*, 76(2), 321–329.
- Molchanova, E., Smagunova, A., y Shcherbakov, I. (2011). Specific features of matrix correction in the x-ray fluorescence analysis of samples of widely varied composition. *Journal of Analytical Chemistry*, 66(9), 824–830.
- MORFOFUNCIONALES, E. Y., y LOS, E. E. H. Y. E. (2005). Estudio de la influencia del cadmio sobre el medioambiente y el organismo humano: perspectivas experimentales, epidemiológicas y morfofuncionales en el hombre y en los animales de experimentación.
- Oliver, A., Gracia-Trabanino, R., Dominguez, J., y Jansá, J. (2005). Protei-nuria e insuficiencia renal crónica en la costa de el salvador: detección

- con métodos de bajo costo y factores asociados. *Nefrología*, 25(1), 31–8.
- Orantes. (2011). Enfermedad renal crónica como problema de salud pública. *a.*
- Potts, P., Ellis, A., y cols. (1999). X-ray fluorescence spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 14(11), 1773–1799.
- Prange, A., Knoth, J., Stöbel, R.-P., Böddeker, H., y Kramer, K. (1987). Determination of trace elements in the water cycle by total-reflection x-ray fluorescence spectrometry. *Analytica chimica acta*, 195, 275–287.
- Rubio, B., Vilas, F., y Nombela, M. (2000). La contaminación por metales pesados en las rías baixas gallegas: nuevos valores de fondo para la ría de vigo (no de españa). *Journal of Iberian Geology*, 26, 121–150.
- Sabath, E., y Robles-Osorio, M. L. (2012). Renal health and the environment: heavy metal nephrotoxicity. *Nefrologia*, 32(3), 279–286.
- Sanchez, H. J. (1999). Theoretical calculations of detection limits in total reflection xrf analysis. *X-Ray Spectrometry*, 28(1), 51–58.
- Sanín, L. H., González-Cossío, T., Romieu, I., y Hernández-Avila, M. (1998). Acumulación de plomo en hueso y sus efectos en la salud. *Salud pública de México*, 40(4), 359–368.
- Schoeneberger, P. J. (2002). *Field book for describing and sampling soils, version 3.0*. Government Printing Office.
- Sherman, J. (1955). The theoretical derivation of fluorescent x-ray intensities from mixtures. *Spectrochimica Acta*, 7, 283–306.
- Sitko, R., y Zawisza, B. (2012). *Quantification in x-ray fluorescence spectrometry*. INTECH Open Access Publisher.
- Skoog, D. A., Holler, F., Stanley, R. D. A., Aucejo, M., Estellés, A., Hernández, M. H., ... others (2008). *Principios de análisis instrumental* (n.º 543.4/. 5). Cengage Learning,.
- Thomsen, V. (2007). Basic fundamental parameters in x-ray fluorescence. *SPECTROSCOPY-SPRINGFIELD THEN EUGENE THEN DULUTH-*, 22(5), 46.
- ToxFAQsTM. (2007). División de toxicología y medicina ambiental. *a.*
- ToxFAQsTM. (2008). División de toxicología y medicina ambiental. *a.*
- Van Grieken, R., y Markowicz, A. (2001). *Handbook of x-ray spectrometry*. CRC Press.
- Yoneda, Y., y Horiuchi, T. (1971). Optical flats for use in x-ray spectrochemical microanalysis. *Review of Scientific Instruments*, 42(7), 1069–1070.